Die wolframbronzeähnliche Struktur von $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ und die magnetischen Eigenschaften verwandter Übergangsmetallfluoride mit V(II), Ti(III), Co(III) und Cu(III)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ALFRED HARTUNG

aus Thaiden

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Die wolframbronzeähnliche Struktur von $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ und die magnetischen Eigenschaften verwandter Übergangsmetallfluoride mit V(II), Ti(III), Co(III) und Cu(III)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ALFRED HARTUNG

aus Thaiden

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 20.12.1978
Tag der mündlichen Prüfung am 20.12.1978
Berichterstatter: Prof. Dr. D. Babel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Reinen

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung 1

Allgemeiner Teil

1. Darstellung und Analyse der Verbindungen....3
1.1 Präparation von Fluoriden....3
1.2 Ausgangssubstanzen....3
1.3 Analysenmethoden....4
1.4 Ternäre Verbindungen $MM'F_x$....5
1.4.1 Verbindungen $MTi^{III}F_6$....5
1.4.2 Verbindungen $MV^{III}F_6$....5
1.4.3 Verbindungen $MCr^{III}F_6$....6
1.4.4 Verbindung $CsCoF_4$....7
1.4.5 Übersicht....7
1.5 Darstellung quaternärer Fluoride....8
1.5.1 Vorbemerkung....8
1.5.2 Mg- und Zn-Verbindungen....8
1.5.3 V(II)-Verbindungen....9
1.5.3.1 VF_2-Darstellung durch Synproportionierung....9
1.5.3.2 Verbindungen $Ca_xV^{II}_xM^{III}_{1-x}F_2$....10
1.5.3.3 Verbindungen $K_xV^{II}_xV^{III}_{1-x}F_2$....11
1.5.4 Co(III)- und Cu(III)-Verbindungen: Präparation in Fluorsalzschmelzen....11
1.5.5 Übersicht....11
1.6 Darstellung kubischer Pyrochlore $CaMF_6$ und weiterer Verbindungen....15
1.6.1 Co(III)- und Cu(III)-Verbindungen: Präparation in Fluorsalzschmelzen....15
1.6.2 Verbindungen $Ca^{II}_xM^{III}_{1-x}F_2$....15
1.6.3 Darstellung einiger Vergleichsverbindungen....16
1.6.3.1 Pb_2KCuF_6....16
1.6.3.2 V(III)-Verbindungen....16
1.6.3.3 $(NH_4)_3TiF_6$....16
1.6.4 Übersicht....16
2. Röntgenographische Untersuchungen....18
2.1 Röntgenaufnahmen und Indizierung....18

2.2 Ternäre Verbindungen AMF_4.....18
2.2.1 $ATiF_4$ (A= Cs,Rb,K,Na) und $CsScF_4$.....18
2.2.2 $ACoF_4$ (A= Cs,Rb,K,Na).....21
2.2.3 V/z als Funktion der Kationenradien.....23
2.3 Kubische Fluoride mit modifizierter Pyrochlorstruktur ($RbNiCrF_6$-Typ).....24
2.4 Quaternäre Fluoride mit Bronzestruktur (Typ $Rb_{0,3}WO_3$).....27
2.4.1 Die hexagonale Wolframbronzestruktur.....27
2.4.2 Fluorbronzen $A_xM_xM^{\frac{1}{2}}{}_{-x}F_6$.....29
2.4.2.1 Cäsiumverbindungen.....29
2.4.2.2 Verbindungen mit A= K,Rb,Tl.....31
3. Strukturbestimmung an der Verbindung $Cs_{0,4}Zn_{0,4}Fe_{1,6}F_6$.....36
3.1 Darstellung von Einkristallen.....36
3.2 Einkristallaufnahmen.....36
3.3 Bestimmung der Struktur.....38
3.3.1 Orthorhombisches Modell.....38
3.3.2 Monoklines Modell.....38
3.3.2.1 Aufnahme und Reduktion der Intensitätsdaten.....38
3.3.3 Strukturmodell und Verfeinerung.....41
3.3.3.1 Parameter-Tabellen.....43
3.3.3.2 Ionenabstände und Bindungswinkel.....45
3.3.4 Beschreibung der Struktur.....55
4. Spektroskopische Untersuchungen.....56
4.1 Ligandenfeldspektren.....56
4.1.1 Ti(III)-Fluorverbindungen.....56
4.1.2 V(III)-Fluorverbindungen.....62
4.1.2.1 Oktaedrische Ligandenfelder.....62
4.1.2.2 Tetragonale Verzerrung.....63
4.1.2.3 Trigonale Verzerrung.....66
4.1.3 Co(III)-Fluorverbindungen.....68
4.1.4 Cu(III)-Fluorverbindungen.....74
4.2 IR-Spektren.....78
5. Magnetische Untersuchungen.....82
5.1 Meßtechnik und Auswertung.....82

5.1.1 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten und Momente.....82
5.1.2 Einfluß axialer Felder auf die magnetischen Momente.....85
5.1.2.1 $Ti^{3+}(d^1)$-Ionen.....85
5.1.2.2 $V^{3+}(d^2)$-Ionen.....88
5.1.2.3 $Co^{3+}(d^6)$-Ionen.....91
5.1.2.4 $Cu^{3+}(d^8)$-Ionen.....94
5.2 Magnetisches Verhalten der Ti(III)-Verbindungen.....95
5.3 Magnetisches Verhalten der V(III)-Verbindungen.....102
5.4 Magnetisches Verhalten der Co(III)-Verbindungen.....110
5.4.1 Co(III)-Fluorbronzen.....111
5.4.2 Co(III)-Pyrochlore.....113
5.5 Magnetisches Verhalten der Cu(III)-Verbindungen.....114
5.6 Magnetisches Verhalten der Cr(III)-Verbindungen.....116
5.6.1 Verbindungen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}Cr_{1.6}F_6$.....116
5.6.2 Mischkristalle $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_xGa_{1.6-x}F_6$.....119
5.7 Magnetisches Verhalten der Fe(III)-Verbindungen.....120
5.7.1 Verbindungen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}Fe_{1.6}F_6$.....120
5.7.2 Mischkristalle $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$.....122
5.8 Magnetisches Verhalten der V(II)-Verbindungen.....124
5.8.1 V(II)-Fluorbronzen.....124
5.8.1.1 Verbindungen $Cs_{0.4}V^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$.....124
5.8.1.2 Verbindungen $A_{0.4}V^{II}_{0.4}V^{III}_{1.6}F_6$.....127
5.8.2 V(II)-Pyrochlore.....129
5.9 Magnetisches Verhalten der Verbindungen AMF_4.....133
5.9.1 Verbindungen $ATiF_4$.....133
5.9.2 Verbindungen $ACoF_4$.....137
5.9.2.1 Cs,Rb,K-Verbindungen.....139
5.9.2.2 Verbindung $NaCoF_4$.....140

6. Magnetismus und Struktur.....140
6.1 Superaustausch-Mechanismus.....141
6.1.1 Ziel der Untersuchungen.....144
6.2 Superaustausch in den modifizierten Pyrochloren und Fluorbronzen.....145
6.2.1 Superaustausch in Abhängigkeit vom Übergangsmetallion.....145
6.2.1.1 Pyrochlore.....145
6.2.1.2 Fluorbronzen.....146
6.2.2 Abhängigkeit des Superaustausches von der Struktur.....148
6.2.2.1 Vergleich Pyrochlore - Fluorbronzen.....148
6.2.2.2 Abgestufter Superaustausch in den Fluorbronzen.....153
6.2.2.3 π-Beteiligung am Superaustausch.....154
6.3 Versuch einer quantitativen Abschätzung der Superaustauschwechselwirkungen in diamagnetisch verdünnten Fluorbronzen und magnetisch konzentrierten AMF_4-Verbindungen.....156
6.3.1 Antiferromagnetischer Austausch in diamagnetisch verdünnten Fluorbronzen.....157
6.3.1.1 Zusammenhang zwischen Magnetismus und Verteilungsstatistik.....157
6.3.1.2 Berechnung der Suszeptibilität einzelner über F^- -Brücken verknüpfter Gruppierungen von M-Ionen.....160
6.3.1.3 Durchführung der Suszeptibiltätsberechnungen.....161
6.3.1.4 Anpassung der berechneten an die experimentellen $1/\chi$-Werte.....163
6.3.1.4.1 Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_xGa_{1.6-x}F_6$.....163
6.3.1.4.2 Verbindungen $Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$.....166
6.3.1.4.3 Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_xGa_{1.6-x}F_6$.....169
6.3.1.4.4 Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_xGa_{1.6-x}F_6$.....171
6.3.2 Antiferromagnetischer Austausch in magnetisch konzentrierten AMF_4-Verbindungen....174

6.3.2.1 Ermittlung des Austauschintegrals aus Knickpunkten der reziproken Suszeptibilitätskurven.....174
6.3.2.2 Hochtemperaturanpassung.....175
6.3.2.3 Anpassung der berechneten an die experimentellen $1/\chi$-Werte.....176
6.3.2.3.1 Verbindungen $ATiF_4$.....176
6.3.2.3.2 Verbindungen $ACoF_4$.....177
6.3.2.3.3 Verbindungen $ACrF_4$.....179
6.4 Zusammenfassung.....183
6.4.1 Vergleich der berechneten mit den experimentellen Suszeptibilitäten.....183
6.4.2 Austauschintegrale J/k 185

Experimenteller Teil

1. Darstellung und Analyse der Verbindungen..188
1.1 Präparation.....188
1.1.1 Binäre und ternäre Verbindungen.....188
1.1.2 Quaternäre Verbindungen.....190
1.1.2.1 Präparation der Mg-, Zn- und V(II)-Verbindungen.....190
1.1.2.2 Co(III)- und Cu(III)-Verbindungen: Präparation im Fluorstrom.....191
1.2 Analysen.....193
1.2.1 Fluor.....193
1.2.2 Die zweiwertigen Metalle.....193
1.2.3 Die dreiwertigen Metalle.....193
1.2.4 Analysenergebnisse.....194
2. Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen.....195
2.1 Diffraktometeraufnahmen.....195
2.2 Debye-Scherrer-Aufnahmen nach der Straumanis-Technik.....196
2.3 Indizierungen.....197
3. Spektroskopische Untersuchungen.....201
3.1 LF-Spektroskopische Untersuchungen.....201
3.2 Magnetische Untersuchungen.....201

3.2.1 Meßtechnik und Auswertung.....201
3.2.2 Ergebnisse der magnetischen Messungen und $1/\chi$-T-Diagramme.....202
3.2.3 Genauigkeit der magnetischen Messungen....216
4. Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren von $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$.....217

Anhang

Gleichungen zur Berechnung der Suszeptibilitäten für verschiedene Gruppierungen von Atomen M bis zu einer Gruppengröße von n = 4 224

Literaturverzeichnis.....226

EINLEITUNG

Frühere Untersuchungen an ternären und quaternären Fluoriden der leichten Übergangsmetalle haben gezeigt, daß in diesen Verbindungen häufig magnetische Wechselwirkungen vorliegen (8). Diese Wechselwirkungen antiferro-, ferri- und ferromagnetischer Art sind abhängig von der Struktur und speziell von der Oktaederverknüpfung der Verbindungen. Besonders bei dreidimensionaler und linearer Eckenverknüpfung der Oktaeder - z. B. in den Fluorperowskiten $A^{I}M^{II}F_3$ - wird ausgeprägter Antiferromagnetismus beobachtet.

Die Fluoride der Zusammensetzung $A^{I}M^{II}M^{III}F_6$ mit der modifizierten Pyrochlorstruktur des $RbNiCrF_6$-Typs (10) und die hexagonalen Fluorbronzen $A^{I}_xM^{II}_xM^{III}_{2-x}F_6$ ($0.35 \leq x \leq 0.55$) (11) weisen ebenfalls dreidimensional eckenverknüpfte Oktaedersysteme auf. Im Unterschied zu den Perowskiten ist diese Verknüpfung jedoch nicht mehr linear. Im Pyrochlor beträgt der Brückenwinkel M-F-M in allen drei Richtungen ≈ 140° (10). Für die Fluorbronzen lagen Hinweise vor (11,24), daß auch hier die Brücken M-F-M - in Abweichung von der Symmetrie der hexagonalen Wolframbronzen A_xWO_3 (88) - in allen drei Richtungen gewinkelt sind. Zur endgültigen Klärung dieser Frage sollte im Rahmen dieser Arbeit auch eine vollständige Strukturbestimmung einer Fluorbronze vorgenommen werden.

Die beiden letztgenannten Strukturtypen enthalten nebeneinander in verschiedenen Proportionen 2- und 3-wertige Ionen, die vielfältig variiert und je für sich oder auch gemeinsam durch diamagnetische Ionen ersetzt werden können. Dies prädestiniert entsprechende Übergangsmetallfluoride für eine systematische Untersuchung des Zusammenhanges von Struktur, Elektronenkonfiguration und Magnetismus. Während derartige Studien sich bisher im wesentlichen auf die stabilen Oxidationsstufen der leichten Übergangsmetallionen beschränkten (14,18, 24), fehlten entsprechende Untersuchungen weitgehend von Fluor-

pyrochloren und -bronzen mit 3d-Ionen in weniger stabilen Oxidationsstufen. Daher sollten neue Verbindungen mit Ionen wie Ti^{3+}, Co^{3+}, Cu^{3+} und V^{2+} in diesen und anderen Strukturen hergestellt und magnetisch untersucht werden. In diesem Zusammenhang interessieren auch Informationen über einen eventuellen Einfluß des Alkaliions A, die durch Ausdehnung der Messungen von den bisher vorwiegend dargestellten Cäsiumverbindungen mit Bronzestruktur auf Kalium- und Rubidiumverbindungen zu erwarten sind.

Um beurteilen zu können, ob magnetische Wechselwirkungen vorliegen, muß das "magnetisch normale" Verhalten der betreffenden Ionen bekannt sein. Diese problematische Frage der "wechselwirkungsfreien" Vergleichssubstanz war bisher meist ohne Einbeziehung von Ligandenfelduntersuchungen behandelt worden, so daß hier ebenfalls ergänzende Daten wünschenswert waren. Dies gilt insbesondere für die Entscheidung, ob neben σ- auch π-Superaustauschwechselwirkungen eine Rolle spielen, wie das vorangehende magnetische Untersuchungen (15,24,56) an Pyrochloren und Fluorbronzen nahelegten. Unter diesem Aspekt vor allem war das Verhalten weiterer Verbindungen mit e_g^o-konfigurierten 2- und 3-wertigen Ionen (V^{2+}, Ti^{3+}) von Interesse. Eine Eigentümlichkeit der genannten Strukturen ist ihr "ionengemischter" Charakter mit unterschiedlichen Ionen M^{2+} und M^{3+} auf identischen Gitterplätzen. Da somit reine M^{2+}- oder M^{3+}-Verbindungen hier gar nicht existieren können, handelt es sich stets und unvermeidlich um Mischkristalle, deren magnetisches Verhalten konzentrationsabhängig ist und nur bei gleichem Übergangsionengehalt verglichen werden kann. Um den Einfluß unterschiedlicher diamagnetischer Verdünnung zu verfolgen, interessieren andererseits aber quantitative Abschätzungen der Austauschintegrale. Durch Heranziehung geeigneter theoretischer Modelle sollte daher versucht werden, entsprechende Daten zu gewinnen und mit den Meßergebnissen an verschieden stark diamagnetisch verdünnten Fluorbronzen und $AM^{III}F_4$-Verbindungen zu vergleichen.

ALLGEMEINER TEIL

1. Darstellung und Analyse der Verbindungen

1.1 Präparation von Fluoriden

Binäre, ternäre und quaternäre Fluoride lassen sich in der Regel mit folgenden Methoden darstellen (61):

a) Fällung aus Lösung

b) Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen mit
   1. elementarem Fluor
   2. gasförmigem Fluorwasserstoff
   3. anderen Fluorierungsmitteln wie z. B. Frigen (99)

c) Zusammenschmelzen oder -sintern von wasserfreien Ausgangsfluoriden.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen ternären und quaternären Fluoride wurden nach den Methoden a, b 1., und c dargestellt, die eingesetzten wasserfreien Ausgangsfluoride nach den Methoden b.1 - 3. und c. Zur Darstellung von Ti(IV)-freien Ti(III)-Fluoriden mußten Reaktionen in reduzierender Atmosphäre durchgeführt werden (95,123).

1.2 Ausgangssubstanzen

Die folgende Zusammenstellung bringt eine Übersicht über die zur Synthese der ternären und quaternären Fluoride benötigten Verbindungen und ihre Darstellung. Genauere Angaben dazu finden sich im Experimentellen Teil.

$CsBF_4$, TlF, $RbHF_2$, KHF_2	aus den Karbonaten mit 40 %iger HF bzw. HBF_4
MgF_2, GaF_3, ScF_3	durch Entwässern der Fluoride im Frigen- bzw. HF-Strom
ZnF_2	aus ZnS im Fluor-Strom
VF_2	aus VF_3 und V-Metall durch Disproportionierung

VF_3	:	} aus den Chloriden im HF-Strom
CrF_3	:	
FeF_3	:	
AlF_3	:	aus Al_2O_3 im Frigenstrom
TiF_3	:	aus $(NH_4)_3TiF_6$ durch Thermolyse in reduzierender Atmosphäre (H_2)
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	:	durch Oxidation von $CoCl_2$ in ammoniakalischer Lösung
$ACuCl_3$ (A=Cs,Rb,K)	:	aus den binären Komponenten in wässriger Lösung
$CsGaF_4$	:	aus GaF_3 und $CsBF_4$ im HV
AMF_4 (A=Cs,Rb,K M=V,Fe,Cr)	:	aus MF_3 und AHF_2 bzw. $CsBF_4$ im HV
$TlMF_4$ (M=V,Fe,Cr)	:	aus TlF und MF_3 in verschweißten Platinampullen

1.3 Analysenmethoden

Die für die Synthese der ternären und quaternären Fluoride verwendeten Ausgangssubstanzen wurden vor der Umsetzung analysiert, wobei Magnesium, Eisen, Kupfer und Zink komplexometrisch, Vanadin und Chrom durch Redoxtitration und Gallium, Scandium und Kobalt gravimetrisch bestimmt wurden.

Die Bestimmung des Fluorgehaltes erfolgte außer bei den Tl-Verbindungen durch das Pyrohydrolyseverfahren nach Warf (122). Bei den Tl-Verbindungen wurde die Fluorbestimmung - nach Aufschluß in einer Na_2O_2/Na_2CO_3-Schmelze - entsprechend der Methode von Seel (104) vorgenommen.

Bei den quaternären Verbindungen wurden - nachdem durch Röntgenaufnahmen auf vollständige Umsetzung geprüft worden war - nur die Fluorwerte bestimmt, um Hydrolyse bzw. Oxidation ausschließen zu können. Da entweder im geschlossenen System (verschweißte Pt-Ampulle) oder im Fluorstrom bei so niedrigen Temperaturen gearbeitet wurde, daß keine Sublimation auftrat, konnte - wie Kationanalysen der Verbindungen $Cs(Mg,Zn)CoF_6$ (62),

$Cs_{0.4}(Mg,Zn)_{0.4}Co_{1.6}F_6$ (62) und $(K,Na)CoF_4$ bestätigten - auf weitergehende Bestimmungen verzichtet werden.

Eine weitere Kontrolle für die vollständige Umsetzung war jedoch die Bestimmung des Glühverlustes bei den Reaktionen, an denen $CsBF_4$ bzw. AHF_2 beteiligt war. Die Durchführung der Analysen ist im Exp. Teil beschrieben.

1.4 Ternäre Verbindungen AMF_4

Da präparative, röntgenographische und magnetochemische Arbeiten über AMF_4-Verbindungen, die weniger stabile bzw. seltenere 3d-Übergangsmetallionen enthalten, nur unvollständig vorliegen, wurden folgende Verbindungen - teilweise erneut - dargestellt und untersucht.

1.4.1 Verbindungen $ATi^{III}F_4$

Die Verbindungen wurden nach Weißenhorn (61,123) durch Umsetzung von selbst dargestelltem TiF_3 mit Alkalifluoroboraten (Cs) bzw. -hydrogenfluoriden (K,Rb) bzw. einfachen Fluoriden (NaF) dargestellt. Die Reaktionen wurden bei ca. 700°C in einem verschlossenen Pt-Fingertiegel im N_2/H_2-Strom durchgeführt. Die Umsetzung konnte an Hand des Gewichtsverlustes kontrolliert werden. Alle Verbindungen haben eine unterschiedlich dunkle, braunviolette Farbe (Tab. 1.1).

1.4.2 Verbindungen $ACo^{III}F_4$

Auf der Suche nach weiteren Vertretern des $CsCrF_4$-Typs (14) wurden die Verbindungen $ACoF_4$ erneut dargestellt (44). Weil die Ionen high-spin Co^{3+} (r=0.61Å) und Cr^{3+} (r=0.615Å) (106) praktisch gleiche Radien besitzen, sollten zwischen $CsCoF_4$ und $CsCrF_4$ enge strukturelle Beziehungen zu erwarten sein. Zur Präparation wurden innig verriebene Mischungen von A_2CO_3 und $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ im Verhältnis A : Co = 1 : 1 im Korundschiffchen mit elementarem Fluor behandelt (s. Exp. Teil). Die Verbindungen fielen als hellblaue bis blauviolette Pulver an, sie sind gegen Feuchtigkeit empfindlich, wobei

braune Hydrolyseprodukte entstehen. Mit Wasser tritt unter Gasentwicklung rasch hydrolytische Zersetzung ein. Auch im verschlossenen Schlenckgefäß sind die Produkte nur begrenzte Zeit haltbar. Die Analysenwerte der Fluorbestimmungen an den röntgenographisch ausgewerteten Präparaten sind in Tab. 1.1 aufgeführt.

1.4.3 Verbindungen $ACu^{III}F_4$

Um zu prüfen, ob das noch kleinere, aber besonders instabile Cu^{3+}-Ion ($r_{Cu^{3+}} = 0.573$Å(15)) Verbindungen $ACu^{III}F_4$ mit $CsCrF_4$- oder $TlAlF_4$-ähnlichen Strukturen (14,28) bildet, wurde versucht, entsprechende Zusammensetzungen zu präparieren. Dazu wurden Proben von selbst dargestelltem $ACuCl_3$ (A=Cs,Rb,K) fein verrieben und im Korundschiffchen mit elementarem Fluor behandelt (250-450 K; 2-5 Stunden Reaktionsdauer).

1.4.3.1 Cs-Verbindung

Beim Einsatz von $CsCuCl_3$ fielen braune Pulver an, die sehr zersetzlich waren und sich mit Luftfeuchtigkeit schnell, mit Wasser stürmisch unter Gasentwicklung zu weissen Hydrolyseprodukten zersetzten. Die Fluorbestimmung ergab einen Wert, der zu der Formel $CsCuF_{3.6}$ führt:

	$\%F^-$ gef.	$\%F^-$ ber.
$CsCuF_{3.6}$	25.3	25.11

Nach Straumanisaufnahmen kristallisiert die Substanz kubisch flächenzentriert mit einer Gitterkonstanten von **a** = 8.81 Å. Dies ist ein ähnlicher Wert, wie er auch für kubische Elpasolithe des Cu(III) gefunden wird (z. B. Rb_2KCuF_6: a = 8.70Å(Kap. 1.6.3). Das gleiche Ergebnis berichtet Hoppe (67) (a = 8.82 Å). Er schlägt eine Formulierung $Cs_{1.67}Cu^{II}_{0.67}[CuF_6]$ vor mit einer Phasenbreite bis etwa $Cs_{2.0}Cu^{II}_{0.5}[CuF_6]$.

1.4.3.2 Rb- und K-Verbindung

Bei der Fluorierung bildeten sich jeweils weisse Pulver, die an Luft stabil sind. Nach der Fluoranalyse und der röntgenographischen Untersuchung handelt es sich um die Perowskite $RbCuF_3$ und $KCuF_3$. Auch Versuche, Mischkristalle $Rb_xCs_{1-x}Cu^{III}F_4$ zu erhalten, miβlangen. Es bildeten sich jeweils Gemische der Verbindungen Cs_2RbCuF_6, $CsCuF_{3.6}$ und $RbCuF_3$.

1.4.4 $CsScF_4$

Die bisher noch nicht beschriebene Verbindung $CsScF_4$ wurde durch Umsetzung von ScF_3 und $CsBF_4$ im HV erhalten.

1.4.5 Übersicht

In Tab. 1.1 sind die dargestellten AMF_4-Verbindungen einschlieβlich zweier Mischkristalle $AAl_{0.8}V_{0.2}F_4$ aufgeführt. Die Tabelle enthält die Reaktionstemperaturen, die Analysenwerte der röntgenographisch ausgewerteten Produkte, sowie Farbangaben, die sich auf die fein verriebenen Produkte beziehen.

Tab.1.1.:

Verbindung	Rk.temp. [°C]	Farbe	Fluorgehalt[%] ber.	Fluorgehalt[%] gef.	M(III)-gehalt[%] ber.	M(III)-gehalt[%] gef.
$CsTiF_4$	700	braunviolett	29.59	29.6	18.65	18.5
$RbTiF_4$	700	braunviolett	36.30	36.3	22.88	22.6
$KTiF_4$	700	braunviolett	46.63	46.6	29.39	29.2
$NaTiF_4$	700	braunviolett	51.74	51.5	32.61	32.5
$CsCoF_4$	450	blauviolett	28.38	28.3		
$RbCoF_4$	450	blauviolett	34.48	34.2		
$KCoF_4$	450	hellblau	43.67	43.4	33.86	33.8
$NaCoF_4$	450	hellblau	48.13	48.0	37.32	37.1
$CsScF_4$	500	weiβ	29.94	29.9	17.71	17.5
$KAl_{0.8}V_{0.2}F_4$	500	beige	51.74	51.5		
$RbAl_{0.8}V_{0.2}F_4$	500	beige	39.33	39.2		

1.5 Darstellung der quaternären Fluorbronzen

1.5.1 Vorbemerkung

Aus früheren Arbeiten (10) ist bekannt, daß die kubische $RbNiCrF_6$-Struktur (7) erhalten bleibt, wenn in den Verbindungen $Cs_xM^{II}_xM^{III}_{2-x}F_6$ der Alkaligehalt innerhalb der Grenzen $1 \geq x \geq 0.8$ erniedrigt wird. Bei kleineren Alkaligehalten taucht eine weitere Phase auf, die - nach Durchschreiten eines Zwei-Phasen-Gebietes - für Cäsiumverbindungen innerhalb der Grenzen $0.55 \geq x \geq 0.35$ rein erhalten werden kann (11). Nach Zusammensetzung und Gitterabmessungen handelt es sich dabei um Verbindungen des Strukturtyps der hexagonalen Wolframbronzen A_xWO_3 (89). Der für diese angegebene Strukturvorschlag in der Raumgruppe D^3_{6h}-6/mcm (Nr. 193), der im Rahmen eines symmetriegleichen Fehlordnungsmodells neuerdings in modifizierter Form bestätigt wurde (85), bedarf für die Fluorbronzen wahrscheinlich einer deutlicheren Korrektur bezüglich Raumgruppe und Atomlagen. Dies sollte im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden. Gleichzeitig war zu prüfen, wie sich beim Übergang zu den kleineren Alkaliatomen die Existenzbereiche der (pseudo)hexagonalen Phase verändern und ob schon durch Pulveruntersuchungen Abweichungen von der hexagonalen Metrik erkennbar werden. Solche Fluorbronzen mit unterschiedlichen Alkaliatomen $A_xM_2F_6$ (A = Cs, Rb, K) sind bisher nur für in gemischter Valenz vorliegende Elemente (M = V, Cr, Fe) untersucht und von den Autoren als hexagonal beschrieben worden (33, 38, 40, 114). Im Unterschied dazu enthalten die im Verlaufe dieser Arbeit dargestellten Vertreter im allgemeinen Kationen verschiedener Elemente.

1.5.2 Mg- und Zn-Verbindungen

Zur Darstellung der Fluorbronzen aus Gemengen geeigneter binärer und ternärer Verbindungen sind hohe Sintertemperaturen notwendig. Aus früheren Arbeiten (62) war bekannt, daß

es daher günstig ist, die Reaktionen in verschweißten Platin(Pt)-Ampullen durchzuführen. Auf diese Weise läßt sich Gewichtsverlust, der eine Veränderung der vorgegebenen Zusammensetzung durch partielle Sublimation oder teilweises Auskriechen der Produkte beinhalten kann, vermeiden.

Die Mischung der Fluoride AMF_4 (bzw. TlF), MF_2 und MF_3 im Molverhältnis

$$A : M(II) : M(III) = x : x : 2-x$$

wurde im HV ausgeheizt und nach elektrischem Verschweißen der Ampullen langsam auf Reaktionstemperatur erhitzt. Die Reaktionsdauer lag bei 30-60 Stunden. Bei niedrigen Temperaturen und kurzen Rk.zeiten entstanden Gemische der (pseudo)hexagonalen Phase mit einer kubischen Pyrochlor-Phase und noch unumgesetztem MF_3.

Für magnetische Messungen wurden mit Gallium diamagnetisch verdünnte Mischkristalle der Zusammensetzung $Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}Ga_{1.6-x}M^{III}_{x}F_6$ dargestellt. Dazu wurden Mischungen der Fluoride $CsGaF_4$, MF_2, GaF_3 und MF_3 im Molverhältnis Cs : M(II) : Ga : M(III) = 0.4 : 0.4 : 1.6-x : x eingesetzt. Da GaF_3 bei hohen Temperaturen schon recht flüchtig ist und sein Dampfdruck dann die Pt-Ampullen aufreißt, wurden hierfür niedrigere Temperaturen (600-700°C) eingestellt. Dies wurde durch längere Rk.zeiten ausgeglichen (60-80 Stunden).

1.5.3 V(II)-Verbindungen

1.5.3.1 VF_2-Darstellung durch Synproportionierung

Zur Darstellung von VF_2 und zur "Vorbehandlung" der verwendeten Pt-Ampullen wurde eine innig verriebene Mischung von fein gepulvertem V-Metall und selbst dargestelltem VF_3 in einer Pt-Ampulle im HV ausgeheizt und nach Zuschweißen der Ampulle langsam unter Argon auf ca. 850°C erhitzt. Die Reaktionsdauer für die Synproportionierung (52) lag bei ca. 60 h. Beim ersten Sintern in einem neuen Pt-Röhrchen konnten jeweils noch geringe Mengen unumgesetztes VF_3 im

Debyeogramm nachgewiesen werden (5-10%). Dies ist vermutlich auf einen Unterschuß an V-Metall durch partielle Legierung mit den Pt-Ampullen zurückzuführen. Bei erneutem Einsatz in der auf diese Weise "vorbehandelten" Ampulle war die Umsetzung quantitativ.

Die Durchführung der Reaktion in der beschriebenen Weise kann somit anscheinend die von anderen Autoren (34,125) beobachtete partielle Disproportionierung des VF_2 nach

$$3\ VF_2 \rightarrow V + 2\ VF_3$$

zurückdrängen.

VF_2 fällt in Form eines graustichig dunkelblauen Pulvers an, das an trockener Luft relativ beständig ist. Die röntgenographische Auswertung bestätigt die in der Literatur angegebenen Werte für die Gitterkonstanten:

$a = 4{,}80$, $c = 3{,}24$ Å(111).

1.5.3.2 Vanadinbronzen $Cs_{0.4}V^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$

Zur Darstellung der Fluorbronzen $Cs_{0.4}V_{0.4}M_{1.6}F_6$ (M = Sc, Ti, Cr) wurden in einer durch die VF_2-Darstellung "vorbehandelten" Pt-Ampulle innig verriebene Mischungen der Zusammensetzung

$$0.4\ CsM^{III}F_4 + 0.4\ VF_2 + 1.2\ M^{III}F_3$$

im HV ausgeheizt. Nach Zuschweißen der Ampulle wurde unter Argon auf 700-800°C erhitzt (s. Exp. Teil). Die Verbindungen fielen in Form verschieden dunkler kristalliner Pulver an. Die Darstellung der Verbindung mit M^{III} = Ga gelang bisher nicht. Der offenbar schon zu hohe Dampfdruck des GaF_3 bei den Präparationstemperaturen führte zum Aufplatzen der Ampullen, womit größere Substanzverluste verbunden waren. Bei tieferen Temperaturen wurde auch bei sehr langen Reaktionszeiten (> 1 Woche) nur unvollständige Umsetzung beobachtet. Z. T. trat dann auch wieder Disproportionierung des VF_2 unter GaF_3 - VF_3-Mischkristallbildung auf.

1.5.3.3 Vanadinbronzen $A_{0.4}V^{II}_{0.4}V^{III}_{1.6}F_6$

In den in der Literatur (33) schon beschriebenen Bronzen $A_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$ liegt Vanadin sowohl in der zweiwertigen als auch in der dreiwertigen Oxidationsstufe vor. Zur Darstellung wurden innig verriebene Mischungen der Zusammensetzung

$$0.4\ AVF_4 + 2/3 \cdot 0.4\ VF_3 + 1/3 \cdot 0.4\ V + 1.6\ VF_3 \quad (A = Cs,Rb,K)$$

wie unter 1.5.3.1 behandelt (Rk.dauer ca. 60 h).

1.5.4 Co(III)- und Cu(III)-Verbindungen: Präparation im Fluor-Strom

Die dargestellten Co(III)- und Cu(III)-Fluorbronzen wurden durch direkte Fluorierung entsprechender Gemische von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ bzw. $ACuCl_3$ und CuCl, $M(II)CO_3$ und A_2CO_3 im Molverhältnis A : M(II) : Co (bzw. Cu) = 0.4 : 0.4 : 1.6 erhalten. Für die Verbindung $K_xMg_xCo_{1.6-x}F_6$ konnten reine Phasen nur im Bereich $0.55 \geqslant x \geqslant 0.45$ erhalten werden. Die Verbindungen fielen nach mehrstündigem Erhitzen im Fluorstrom in Form blauvioletter (Co) bzw. brauner (Cu) Pulver an (s. Exp. Teil). Sie sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, wobei braune (Co) und weiße (Cu) Hydrolyseprodukte entstehen. Mit Wasser tritt unter Gasentwicklung sofort hydrolytische Zersetzung ein. Auch im verschlossenen Schlenkgefäß verfärben sich die Produkte nach einiger Zeit.

1.5.5 Übersicht

In den folgenden Tab. 1.2-1.4 sind die im Rahmen dieser Arbeit präparierten Fluorbronzen mit ihren Darstellungstemperaturen, Farben und den Fluoranalysen der röntgenographisch ausgewerteten Proben zusammengestellt. Für eine Reihe von Verbindungen wurde die Breite des (pseudo)hexagonalen Phasengebietes überprüft und als "Existenzbereich" mit angegeben.

Tab.1.2.:
Übersicht über Darstellungstemperaturen, Farben und Fluoranalysen der hergestellten Fluorbronzen mit M^{2+}= Mg und Zn

Verbindung	Rk.temp. [°C]	Farbe	Fluorgehalt[%] ber.	gef.	Existenzbereich
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	750	braunviolett	44.96	44.7	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	750	braunviolett	42.23	41.9	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Cs_{0.4}Li_{0.2}Ti_{1.8}F_6$	750	braunviolett	44.75	44.6	
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	550	braunviolett	40.41	40.1	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	550	braunviolett	38.19	38.0	
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	750	braunviolett	48.60	48.3	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	750	braunviolett	45.42	45.2	
$K_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	750	braunviolett	52.78	52.7	$0.54 \geq x \geq 0.4$
$K_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	750	braunviolett	49.05	48.9	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.2}Ga_{1.4}F_6$	650	hellviolett	40.13	40.0	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.4}Ga_{1.2}F_6$	650	dunkelviolett	40.76	40.4	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.8}Ga_{0.8}F_6$	650	braunviolett	42.07	41.7	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$	800	braunoliv	44.12	44.0	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$	800	braun	41.48	41.3	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Cs_{0.4}Li_{0.2}V_{1.8}F_6$	800	hellbraun	43.81	43.4	
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$	550	hellbraun	39.72	39.4	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$	550	hellbraun	37.57	37.5	
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$	800	hellbraun	47.62	47.4	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$	800	hellbraun	44.56	44.2	
$K_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$	800	hellbraun	51.61	51.5	$0.55 \geq x \geq 0.4$
$K_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$	800	hellbraun	48.04	47.7	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.2}Ga_{1.4}F_6$	650	beige	40.04	39.8	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.4}Ga_{1.2}F_6$	650	hellbraun	40.58	40.3	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.8}Ga_{0.8}F_6$	650	hellbraun	41.69	41.3	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.2}Ga_{0.4}F_6$	650	braun	42.87	42.5	

orts.Tab.1.2.:

Verbindung	Rk.temp. [°C]	Farbe	Fluorgehalt[%] ber.	gef.	Existenzbereich
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	800	beige	42.82	42.6	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	800	beige	40.33	40.0	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	550	braun	38.67	38.1	
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	550	dunkelgrau	36.63	36.1	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	800	beige	46.10	45.6	
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	800	beige	43.23	43.0	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$K_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	800	hellgrün	49.84	49.6	
$K_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	800	hellgrün	46.50	46.2	$0.55 \geq x \geq 0.4$
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{0.4}Ga_{1.2}F_6$	650	hellgrün	40.30	40.1	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{0.8}Ga_{0.8}F_6$	650	hellgrün	41.10	40.8	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.2}Ga_{0.4}F_6$	650	beige	41.94	41.6	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	800	grün	43.83	43.4	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	800	grün	41.23	41.0	$0.55 \geq x \geq 0.35$
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	550	grün	39.49	39.2	
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	550	grün	37.37	37.1	$0.55 \geq x \geq 0.38$
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	800	grün	47.28	47.0	
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	800	grün	44.27	43.9	$0.55 \geq x \geq 0.38$
$K_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{1.5}F_6$	800	grün	50.96	50.7	
$K_{0.5}Zn_{0.5}Cr_{1.5}F_6$	800	grün	46.68	46.3	$0.53 \geq x \geq 0.43$
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.2}Ga_{1.4}F_6$	650	hellgrün	40.01	39.7	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.4}Ga_{1.2}F_6$	650	hellgrün	40.52	40.4	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.8}Ga_{0.8}F_6$	650	grün	41.57	41.4	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.2}Ga_{0.4}F_6$	650	grün	42.67	42.3	

Tab.1.3.:
Übersicht über Darstellungstemperaturen, Farben und Fluoranalysen der hergestellten Fluorbronzen mit M^{2+}= V

Verbindung	Rk.temp. [°C]	Farbe	Fluorgehalt[%] ber.	gef.
VF_2	850	dunkelblau	42.72	42.6
$Cs_{0.4}V_{0.4}Sc_{1.6}F_6$	750	dunkelgrau	43.94	43.7
$Cs_{0.4}V_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	750	dunkelviolett	43.15	43.0
$Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	750	dunkelgrau	42.11	42.1
$Cs_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$	850	schwarzblau	42.37	42.3
$Rb_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$	850	schwarzblau	45.59	45.3
$K_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$	850	schwarzblau	49.24	49.1

Tab.1.4.:
Übersicht über Darstellungsbedingungen, Farben und Fluoranalysen der im Fluorstrom hergestellten Verbindungen

Verbindung	Rk.temp. [°C]	Farbe	Fluorgehalt[%] ber.	gef.	M(III)-gehalt[ber.	gef.
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Co_{1.6}F_6$	500	hellblau	42.04	42.1	34.77	34.5
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Co_{1.6}F_6$	500	hellblau	39.64	39.9	32.79	32.6
$Cs_{0.4}Li_{0.2}Co_{1.8}F_6$	500	blauviolett	41.51	41.2	38.62	38.3
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Co_{1.6}F_6$	450	blauviolett	45.20	45.4		
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Co_{1.6}F_6$	450	blauviolett	42.44	41.9		
$K_{0.5}Mg_{0.5}Co_{1.5}F_6$	450	grünblau	48.70	48.4		
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cu_{1.6}F_6$	450	braun	40.93	41.1		
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{1.6}F_6$	450	braun	38.65	38.4		

1.6 Darstellung kubischer Pyrochlore $CsMM'F_6$ und weiterer Verbindungen

Zur Ergänzung der bisher durchgeführten systematischen Untersuchungen an Verbindungen $CsMM'F_6$ vom Typ des $RbNiCrF_6$ (7,8, 10,24) wurden weitere Vertreter mit Übergangsmetallionen in weniger stabilen Wertigkeitsstufen dargestellt.

1.6.1 Co(III)- und Cu(III)-Verbindungen: Präparation im Fluor-Strom

Die kubischen Verbindungen des Co(III) und des Cu(III) wurden in Analogie aus Gemengen von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ bzw. $CsCuCl_3$, $M(II)CO_3$ bzw. Li_2CO_3 und Cs_2CO_3 im Molverhältnis Cs : M : Co(Cu) = 1 : x : 2-x (x = 1 für M= Mg,Zn; x= 0.5 für M= Li) durch direkte Fluorierung erhalten (s. Exp. Teil). Die Co(III)-Verbindungen sind hellblau bis blauviolett gefärbt (62), die Cu(III)-Verbindungen, wie für $CsZnCuF_6$ schon beschrieben (75), hellbraun.

Die Verbindungen sind gegen Feuchtigkeit empfindlich, jedoch etwas weniger als die Fluorbronzen. Mit Wasser tritt unter Gasentwicklung ebenfalls stürmische Zersetzung ein.

1.6.2 Verbindungen $CsV^{II}M^{III}F_6$

Zur Darstellung der Pyrochlore $CsVMF_6$(M=Sc, Ti, Cr, Fe) wurden innig verriebene Mischungen der Zusammensetzung

$$CsM^{III}F_4 + VF_2$$

in verschweißten Platinampullen analog zu den entsprechenden Bronzen (s. 1.5.3.2) erhitzt.

Die Verbindungen fielen in Form dunkler kristalliner Pulver an. Auch hier gelang die Darstellung der Galliumverbindung nicht.

In der bisher in der Literatur nicht beschriebenen Verbindung CsV_2F_6 liegt Vanadin sowohl in der zweiwertigen als auch in der dreiwertigen Oxidationsstufe vor. Zur Darstellung wurden innig verriebene Mischungen der Zusammensetzung $CsVF_4$ + 1/3 V + 2/3 VF_3 wie unter 1.5.3.3 behandelt.

1.6.3 Darstellung einiger Vergleichsverbindungen

Als Bezugssubstanzen für die magnetischen Messungen und die Reflexionsspektren wurden weitere Verbindungen neu bzw. erneut dargestellt.

1.6.3.1 Rb_2KCuF_6

Der kubische Elpasolith Rb_2KCuF_6 wurde durch direkte Fluorierung eines Gemenges von RbCl und $KCuCl_3$ im Verhältnis Rb : K : Cu = 2 : 1 : 1 dargestellt (s. Exp. Teil). Die Verbindung bildet ein grünes Pulver. Sie ist erheblich stabiler als die Pyrochlore und Fluorbronzen des Cu(III). Mit Wasser reagiert sie unter Gasentwicklung zu weißen Hydrolyseprodukten.

1.6.3.2 V(III)-Verbindungen

Der bisher nicht beschriebene kubische Elpasolith Cs_2RbVF_6 wurde als hellgrünes Pulver durch Sintern entsprechender Gemische der Fluoride $CsBF_4$, $RbHF_2$ und VF_3 im lose verschlossenen Pt-Tiegel erhalten. Die Verbindung $K_2[VF_5(H_2O)]$ wurde erneut aus flußsauren Lösungen von VF_3 und KF dargestellt (16,100).

1.6.3.3 $(NH_4)_3TiF_6$

Der als Ausgangssubstanz für die Darstellung von TiF_3 benötigte Kryolith $(NH_4)_3TiF_6$ wurde entsprechend Literaturangaben aus sauerstoffreien flußsauren Lösungen von NH_4F und $TiCl_3$ (21,103) präpariert.

1.6.4 Übersicht

Die Tab. 1.5-1.7 bringen eine Übersicht über die dargestellten Pyrochlore und Vergleichsverbindungen, ihre Farben und Analysenwerte.

ab.1.5.:

bersicht über Darstellungstemperaturen, Farben und Analysen-
erte der im Fluorstrom hergestellten Verbindungen

erbindung	Rk.temp. [°C]	Farbe	Fluorgehalt[%] ber.	gef.	M(III)-gehalt[%] ber.	gef.
$_3MgCoF_6$	450	hellblau	34.53	34.7	17.85	17.7
$_3ZnCoF_6$	450	hellblau	30.71	31.1	15.88	15.4
$_3Li_{0.5}Co_{1.5}F_6$	500	blauviolett	33.65	33.2	26.09	25.7
$_3MgCuF_6$	400	braun	34.05	33.7		
$_3ZnCuF_6$	400	braun	30.33	30.1		

ab.1.6.:

bersicht über Darstellungstemperaturen, Farben und Ana-
ysenwerte der hergestellten Pyrochlore $CsV^{II}M^{III}F_6$

erbindung	Rk.temp. [°C]	Farbe	Fluorgehalt[%] ber.	gef.
$_3VScF_6$	750	dunkelgrau	33.26	33.1
$_3VTiF_6$	700	braunviolett	32.97	32.8
$_3VCrF_6$	700	schwarzblau	32.59	32.4
$_3VFeF_6$	700	schwarzblau	32.23	32.1
$_3VVF_6$	850	schwarzblau	32.68	32.6

ab.1.7.:

bersicht über Farben und Analysenwerte der herge-
ellten Vergleichsverbindungen

erbindung	Farbe	Fluorgehalt[%] ber.	gef.	M(III)-gehalt[%] ber.	gef.
$_2KCuF_6$	grün	29.41	29.3		
$_2RbVF_6$	hellgrün	22.08			
$[VF_5(H_2O)]$	grün	39.23	39.0	21.04	21.0
$NH_4)_3TiF_6$	rotviolett	52.77	52.3	22.18	22.1

2. Röntgenographische Untersuchungen

2.1 Röntgenaufnahmen und Indizierung

Zur Untersuchung auf vollständige Umsetzung sowie zur Bestimmung bzw. Überprüfung der Gitterkonstanten der Pulverpräparate wurden für die luftstabilen Verbindungen Diffraktogramme mit einem Zählrohr-Goniometer der Firma Philips aufgenommen. Dabei wurde Kupferstrahlung ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.5418 Å) und Eisenstrahlung ($\lambda_{Fe-K\alpha}$ = 1.9373 Å) verwendet. Von den feuchtigkeitsempfindlichen Co(III)- und Cu(III)-Präparaten wurden im verschlossenen Markröhrchen Straumanisaufnahmen angefertigt. Dabei wurde für die Co-Verbindungen Eisenstrahlung verwendet. Eine Beschreibung dieser Verfahren und eine Aufstellung der indizierten Röntgenpulverdiffraktogramme findet sich im Exp. Teil. Für die Fluorbronzen wird exemplarisch die Indizierung der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ im Allg. Teil wiedergegeben (s. S.30f).

2.2 Ternäre Verbindungen AMF_4

2.2.1 $ATiF_4$ (A= Cs, Rb, K, Na) und $CsScF_4$

Für die schon von Weißenhorn (123) präparierten Verbindungen mit A = Cs, Rb wurden die Pulverdiagramme mit den dort angegebenen Daten verglichen. Da sich Übereinstimmung in Lage und Intensität der Reflexe ergab, wurde auf eine erneute Bestimmung der Gitterkonstanten verzichtet. Nach Abschluß dieser Untersuchungen wurde eine Arbeit bekannt (23) in der die angegebenen Daten bzgl. Gitterkonstanten und Raumgruppe etwas differieren. Diese aus Film-Einkristallaufnahmen stammenden Werte sind mit in Tab. 2.1 (S. 19) angegeben.

Tab. 2.1 enthält außerdem die Gitterkonstanten der bisher nicht beschriebenen Verbindung $CsScF_4$. $CsScF_4$ kristallisiert nach den Pulveraufnahmen wie wahrscheinlich auch $CsTiF_4$ in der Struktur des $CsFeF_4$ (HT-Modifikation) (13,120).

Tab.2.1.:

Gitterkonstanten [Å] und Volumina [Å^3] der $ATiF_4$-Verbindungen

	Lit.	a	b	c	V	c/(a+b(a))/2
$CsTiF_4$	(123)	7.945		6.502	410.4	1.63_7
$CsTiF_4$	(23)	7.862(6)		6.546(7)	4o4.6	1.66_5
$RbTiF_4$	(123)	7.847	7.868	13.22	816.2	1.68_2
$RbTiF_4$	(23)	7.752(8)		6.204(8)	372.8	1.60_1
$KTiF_4$		7.917(4)	7.719(5)	12.105(6)	739.8	1.54_9
$KTiF_4$	(23)	7.909(8)	7.708(8)	12.17 (1)	741.9	1.55_9
$NaTiF_4$		4.980(2)	5.755(3)	11.075(6)	317.4	
$NaTiF_4$	(97)	4.976(3)	5.755(9)	11.070(5)	317.0	
$KFeF_4$	(63)	7.596	7.768	12.27	724.0	1.59_7
$CsScF_4$		7.984(1)		6.796(2)	433.2	1.70_2

Tab.2.2.:

Gitterkonstanten [Å] und Volumina [Å^3] der $ACoF_4$-Verbindungen

	a	b	c	V
$RbCoF_4$	7.764(7)	7.685(9)	12.19 (2)	727.3
$KCoF_4$	7.731(6)	7.413(6)	11.93 (1)	683.7
$NaCoF_4$	4.879(3)	5.683(4)	10.879(8)	301.6

Die Verbindungen vom Typ $ATiF_4$ lassen sich auf die von Brosset (27,28) aufgefundene $TlAlF_4$-Struktur (a'=3.62, c'=6.88 Å) zurückführen.

$CsTiF_4$	$a \approx 2a'$	$c \approx c'$
$RbTiF_4$	a u. $b \approx 2a'$	$c \approx 2c'$
$KTiF_4$	a u. $b \approx 2a'$	$c \approx 2c'$
$NaTiF_4$	a u. $b \approx \sqrt{2}a'$	$c \approx 2c'$

In der $TlAlF_4$-Struktur besetzen die Tl-Ionen die Ecken einer primitiven tetragonalen Zelle, die von einem AlF_6-Oktaeder zentriert wird. Charakteristisch für diesen Typ ist die unendliche zweidimensionale Verknüpfung der AlF_6-Oktaeder in der (OOl)-Ebene zu $^2_\infty[AlF_{4/2}F_2]^-$-Schichten.

Nach Weißenhorn liegt der wesentliche Unterschied zwischen $CsTiF_4$ und $RbTiF_4$ darin, daß beim $RbTiF_4$ die zweidimensional vernetzten Oktaederschichten ähnlich wie beim $KFeF_4$ (63) in der c-Richtung nicht mehr übereinander liegen, sondern gegen-

einander verschoben sind. Daraus resultiert die Verdoppelung der c-Achse (Abb. 2.1 und 2.2).

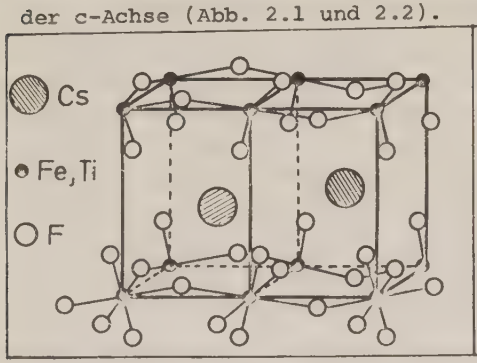


Abb.2.1:Struktur v.$CsFeF_4$(13)

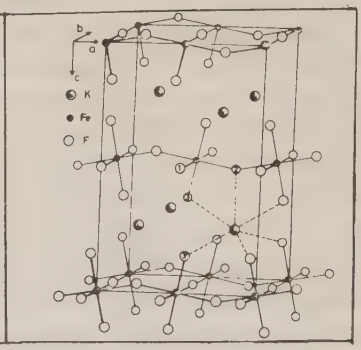


Abb.2.2:Struktur v.$KFeF_4$(63)

Damit nicht im Einklang steht allerdings der Befund von Belmont (23), der eine tetragonale Zelle mit einfacher c-Achse findet. Verdoppelt man allerdings die dort erhaltene c-Gitterkonstante und bildet das Verhältnis c/(a+b)/2 bzw. c/(2a)/2, so erhält man mit $KFeF_4$ fast identische Werte (Tab. 2.1). Die verbleibende Diskrepanz zu Weißenhorns Gitterkonstantenangaben, die mit den Befunden dieser Arbeit übereinstimmen, legt jedoch nahe, daß $RbTiF_4$ dimorph ist und hier in einer anderen Modifikation vorliegt. Dagegen stimmen die in dieser Arbeit für $KTiF_4$ gefundenen Gitterkonstanten gut mit denen Belmonts (23) überein. Auch die dort angegebenen Auslöschungsregeln Okl für $l \neq 2n$ (mögliche Raumgruppen Pcmm, $Pcm2_1$, Pc2m) werden beobachtet. Die c-Gitterkonstante von $KTiF_4$ ist ebenfalls verdoppelt aber relativ klein; dies deutet auf eine starke Stauchung der TiF_6-Oktaeder entlang der c-Achse hin. Das Verhältnis c/(a+b)/2 liegt jedoch noch in der Nähe des Wertes von $KFeF_4$, so daß für $KTiF_4$ der $KFeF_4$-Typ anzunehmen ist.

Schon frühere Arbeiten (20) hatten Hinweise auf die Existenz einer $NaTiF_4$-Phase gegeben, die jedoch mit $Na_5Ti_3F_{14}$ und TiF_3 verunreinigt war. Die Verbindung konnte hier ohne diese Verunreinigung dargestellt werden, eine Indizierung gelang jedoch erst mit Werten für die Gitterkonstanten, die aus

Einkristalluntersuchung (97) stammen. Die Übereinstimmung der Gitterkonstanten ist sehr gut (Tab. 2.1), die gefundenen Reflexe entsprechen den für die Raumgruppe Pbcn geltenden Auslöschungsregeln (0kl:k≠2n; h0l:l≠2; hk0:h+k≠2n; h00:h≠2n; 0k0:k≠2n; 00l:l≠2n).

Danach kristallisiert $NaTiF_4$ orthorhombisch mit z=4 in der Raumgruppe Pbcn. Sowohl die Titan-, als auch die Natriumionen sind verzerrt oktaedrisch von 6 Fluoratomen umgeben mit den der Literatur (97) entnommenen Abständen:

$Ti^{3+} - F^- = 1.877,\ 2.000,\ 2.043$ Å und
$Na^+ - F^- = 2.232,\ 2.304,\ 2.470$ Å.

Die $NaTiF_4$-Struktur ist einerseits mit der Rutilstruktur verwandt, indem sie Ketten kantenverknüpfter Oktaeder enthält, die hier abwechselnd mit Na^+- und Ti^{3+}-Ionen besetzt sind. Jede dieser Ketten ist so mit 4 Nachbarketten verbunden, daß die Titanionen über gewinkelte Fluorbrücken (Ti-F-Ti ≈ 130°) zusammenhängen und in den (001)-Ebenen Schichten trans-trans-eckenverknüpfter Oktaeder bilden. Darin besteht andererseits die Ähnlichkeit zum - allerdings planaren - Schichtengitter des $TlAlF_4$-Typs. Die $NaCrF_4$-Struktur (80) vom $NaNbO_2F_2$-Typ (5) bildet zwar ebenfalls ein Schichtengitter, das aber im Gegensatz zu den genannten Strukturen durch cis-trans-Eckenverknüpfung der Oktaeder zustandekommt.

2.2.2 $\underline{A}\underline{Co}\underline{F}_4$ ($\underline{A}$ = $\underline{Na}$, $\underline{K}$, $\underline{Rb}$, $\underline{Cs}$)

Entgegen der aus der Radiengleichheit $r_{Co^{3+}} = r_{Cr^{3+}} = 0.61$ Å (106) abgeleiteten Erwartung zeigten die Pulveraufnahmen keine Ähnlichkeit mit denen der entsprechenden $ACrF_4$-Verbindungen. Eine Indizierung des $NaCoF_4$ gelang aber analog dem orthorhombisch kristallisierenden $NaTiF_4$ (s. 2.2.1). Die gefundenen Reflexe folgen den für die Raumgruppe des $NaTiF_4$ (Pbcn) geltenden Auslöschungsregeln. Die Werte für die Gitterkonstanten sind in Tab. 2.2. S. 19 angegeben.

Das Auftreten einer offenbar dem NaTiF-Typ entsprechenden Struktur von $NaCoF_4$ ist wegen des im Vergleich zum Ti^{3+} deutlich kleineren Co^{3+}-Ionenradius überraschend. Eher wäre

eine dem $NaNbO_2F_2$ (5) analoge Struktur zu erwarten, in der die Verbindungen $NaMF_4$ (M=V, Cr, Fe) (36,80) kristallisieren. Vielleicht hängt die Sonderstellung von $NaTiF_4$ und $NaCoF_4$ damit zusammen, daß die Ionen $Ti^{3+}(d^1)$ und $Co^{3+}(d^{5+1})$ bezüglich ihrer Elektronenkonfiguration verwandt und in analoger Weise dem Jahn-Teller-Effekt unterworfen sind. Dieser kann bei der vorgegebenen trans-trans-Verknüpfung der Oktaeder im $NaTiF_4$-Typ leicht eine Verzerrung nach D_{4h} bewirken, wie sie in Form einer Stauchung für $NaTiF_4$ auch beobachtet wird. Im $NaCrF_4$-Typ ist eine solche Verzerrung wegen der cis-trans-Verknüpfung benachteiligt. Für die Chromverbindung finden sich verkürzte Cr-F-Abstände zu den cis-ständigen terminalen Liganden, entsprechend einer idealisierten Verzerrung nach C_{2V} (80).

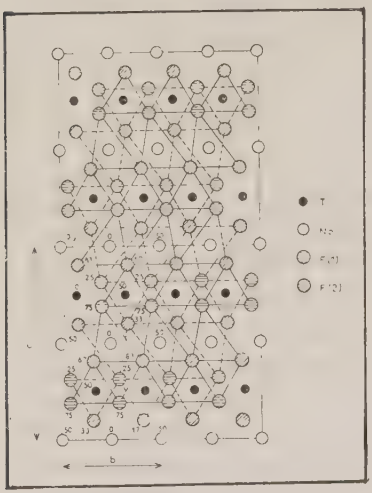


Abb.2.2a:Struktur des $NaTiF_4$ (Projektion auf die (100)-Ebene) (97)

Im Einklang mit diesen Überlegungen, die die elektronischen stärker als die geometrischen Ähnlichkeiten der Ionen betonen, läßt sich auch $KCoF_4$ in Analogie zu $KTiF_4$ (und nicht etwa $KCrF_4$) orthorhombisch indizieren. Ebenso wie beim $KTiF_4$ findet man eine Verdoppelung der c-Achse, ebenso wie dort ist diese relativ kurz. Dies könnte wiederum auf eine starke Stauchung der CoF_6-Oktaeder entlang der c-Achse hindeuten. Hiernach ist für $KCoF_4$ ebenso wie für $KTiF_4$ der $KFeF_4$-Typ (63) anzunehmen.

Die Pulverdiagramme von $RbCoF_4$ und besonders $CsCoF_4$ waren linienreicher. Während eine Indizierung der Cäsiumverbindung bisher nicht gelang, konnte $RbCoF_4$ orthorhombisch ähnlich wie $KCoF_4$ indiziert werden. Jedoch zeigen die $\sin^2\vartheta_{obs}$-Werte durchweg relativ hohe Abweichungen von den $\sin^2\vartheta_{calc}$-Werten, was sich auch in einer größeren Standardabweichung der Gitterkonstanten bemerkbar macht (Tab. 2.2). Die Indizierungen befinden sich

im Exp. Teil.

2.2.3 V/z als Funktion der Kationenradien

In Abb. 2.3 ist für verschiedene Verbindungen $AM^{III}F_4$ das Volumen pro Formaleinheit (V/Z) in Abhängigkeit vom Ionenradius r des M^{3+}-Ions aufgetragen. Dem Diagramm sind die Radien von Shannon und Prewitt (106) zugrunde gelegt. Die Gitterkonstanten der Verbindungen sind dieser Arbeit und der Literatur (23,36,123) entnommen.

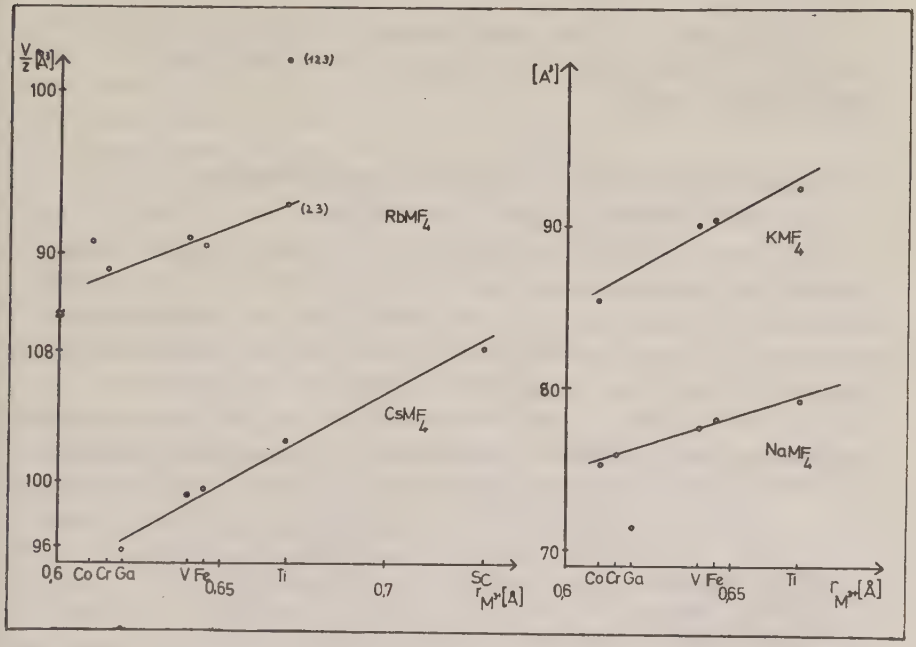


Abb.2.3: V/z als Funktion des Radius des M^{3+}-Ions

Für die Verbindungen $NaM^{III}F_4$ (M= Co, Cr, V, Fe, Ti) nimmt V/z zu, ohne daß sich die Verschiedenartigkeit von $NaTiF_4$- und $NaCrF_4$-Struktur bemerkbar machen. Nur die Verbindung $NaGaF_4$, dem $NaNbO_2F_2$-Typ zugeordnet (36), fällt heraus. Auch für die Verbindungen $KM^{III}F_4$ (M= Co, V, Fe, Ti), für die alle der $KFeF_4$-Typ anzunehmen ist, ergibt sich eine

lineare Abhängigkeit, allerdings mit etwas größerer Streuung der Werte. Innerhalb der Reihe der Rb-Verbindungen weicht neben $RbCoF_4$, dessen Indizierung als zweifelhaft gelten muß (2.2.2), auch $RbTiF_4$ - nach Weißenhorn (123) indiziert - stark von der Ausgleichsgeraden ab. Eine bessere Übereinstimmung erhält man dagegen, wenn man die Indizierung des $RbTiF_4$ von Belmont (23) wählt (Tab. 2.1). Diese Beobachtungen stützen die auf S. 20 geäußerte Vermutung einer $RbTiF_4$-Dimorphie.

In das Diagramm der $CsMF_4$-Verbindungen fügt sich $CsScF_4$ gut ein, was die vermutete Isotypie mit $CsTiF_4$ bzw. $CsFeF_4$ untermauert.

2.3 Kubische Fluoride mit modifizierter Pyrochlorstruktur ($RbNiCrF_6$-Typ)

Verbindungen vom Typ des $RbNiCrF_6$ sind in den letzten Jahren ausführlich untersucht worden (7,8,10,19,24,32). Die Struktur des $RbNiCrF_6$ zeigt Abb. 2.4. Es liegt dasselbe Oktaedernetz Me_2X_6 wie in der Pyrochlorstruktur vor, mit dreidimensional unendlich über Ecken verknüpften Oktaedern. Die Oktaeder sind dabei von den 2- und 3-wertigen Kationen in statistischer Verteilung auf die kristallographisch gleichwertigen Zentral-

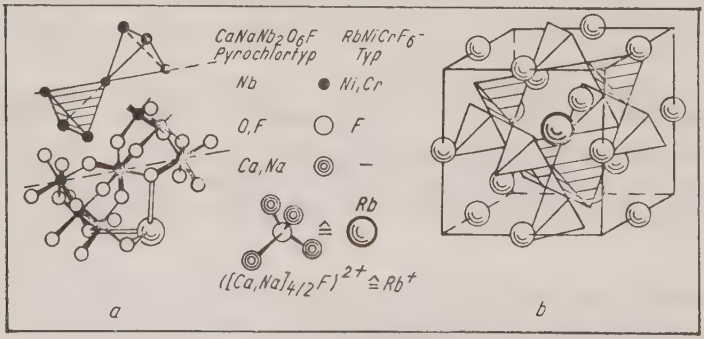


Abb.2.4: Die Struktur des $RbNiCrF_6$-Typs und ihre Beziehung zur Pyrochlorstruktur (10)

a) Die dreidimensionale Verknüpfung der MX_6-Oktaeder zu tetraedrischen Baugruppen

b) Die Anordnung der tetraedrischen Baugruppen in der Elementarzelle zu einem dreidimensionalen M_2X_6-Netz.(Der Ursprung der Zelle ist um 1/8, 1/8, 1/8 verschoben.)

positionen besetzt. Die kleinste räumliche Einheit der Oktaederverknüpfung wird aus vier Oktaedern gebildet, deren Zentren ein reguläres Tetraeder aufbauen (Abb. 2.4.a). Dies bedingt eine starke Winkelung aller M←F-M←Brücken mit Winkeln um ≈ 140°.
Vier der tetraedrischen Einheiten aus verknüpften Oktaedern befinden sich in der Elementarzelle von $RbNiCrF_6$ und bilden ihrerseits ein größeres Tetraeder (Abb. 2.4.b). Die Hohlräume in diesem Gerüst, im Pyrochlor $(CaNaF)Nb_2O_6$ von der tetraedrischen Baugruppe $([Ca,Na]_{4/2}F)^{2+}$ besetzt, werden im $RbNiCrF_6$-Typ allein von den großen Alkaliionen ausgefüllt, die somit eine wesentliche Stützfunktion haben. Vor allem die Cäsiumverbindungen CsM(II)M(III)F_6 sind aus diesem Grunde optimaler Stützung auch besonders stabil.
In der zentrosymmetrischen Aufstellung dieser Raumgruppe sind folgende Punktlagen besetzt (12):

Atom	Pos.	x	y	z	
Rb	(8b)	3/8	3/8	3/8	(allg. A^+)
Ni,Cr	(16c)	0	0	0	(allg. M,M')
F	(48f)	x	1/8	1/8	mit x=0,312.

Die Zählrohraufnahmen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten isostrukturellen Verbindungen sind in Einklang mit den Auslöschungsregeln h+k, h+l, l+h ≠ 2n und h=4n, k=4n, l=2n vollständig indizierbar (s. Exp. Teil, S. 200).
In Tab. 2.3 sind die Gitterkonstanten der dargestellten Verbindungen mit $RbNiCrF_6$-Struktur aufgeführt. Die angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die 3. Dezimale und charakterisieren die relative Genauigkeit der Messung und Indizierung am jeweils untersuchten Einzelpräparat. Wie der Vergleich mit schon in der Literatur beschriebenen Verbindungen zeigt, stimmen die Werte befriedigend überein.
Abb. 2.5 zeigt den Einfluß, den bei gleichbleibendem M^{2+}-Kation die unterschiedlichen Radien der M^{3+}-Ionen auf das Formeleinheitsvolumen V/z der kubischen Pyrochlore haben. Dem Diagramm sind die Radien von Shannon und Prewitt (106) zugrunde gelegt, die Gitterkonstanten sind dieser Arbeit ergänzt durch Literaturangaben (24,56,75) entnommen.

Tab.2.3.:

Gitterkonstanten [Å] und Formeleinheitsvolumen V/z [Å^3] der hergestellten Pyrochlore

Verbindung	a	V/z	Lit.	
$CsMgCoF_6$	10.262(2)	135.0_8	10.27	(74)
$CsZnCoF_6$	10.334(2)	137.9_5	10.34	(74)
$CsLi_{0,5}Co_{1,5}F_6$	10.235(5)	134.0_2		
$CsMgCuF_6$	10.169(2)	131.4_5		
$CsZnCuF_6$	10.252(2)	134.6_9	10.24	(75)
$CsVCrF_6$	10.436(1)	142.0_7		
$CsVVF_6$	10.481(1)	143.9_2		
$CsVFeF_6$	10.486(1)	144.1_3		
$CsVTiF_6$	10.526(1)	145.7_8		
$CsVScF_6$	10.627(1)	150.0_2		

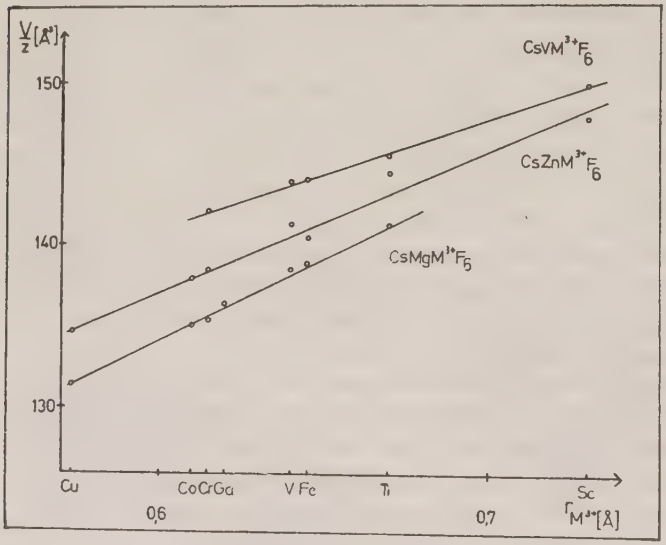


Abb.2.5: V/z als Funktion des Radius des M^{3+}-Ions

Die Cu(III)- und Co(III)-Verbindungen fügen sich befriedigend in die Reihe der schon bekannten Verbindungen dieses Typs ein. Für Cu^{3+} ist dabei ein Radius von $r_{Cu^{3+}} = 0.573$ Å(15) angenommen; entsprechend diesem kleinsten M^{3+}-Radius hat V/z den niedrigsten Wert für alle Verbindungen. Entsprechend den ähnlichen Radien von Co^{3+} (r= 0.61Å) und Cr^{3+} (r = 0.615 Å) liegen die V/z-Werte der zugehörigen Verbindungen nahe beieinander.

Für die Verbindungen mit M^{2+} = V liegen die V/z-Werte besonders gut auf der Ausgleichsgeraden, die hier eine etwas geringere Steigung als bei den Mg- und Zn-Verbindungen hat. In der beobachteten Abstufung der Steigungen zeigt sich ein mit zunehmendem M^{2+}-Ionenradius geringer werdender Einfluß der M^{3+}-Ionengröße.

2.4 Quaternäre Fluoride mit Bronzestruktur (Typ $Rb_{0.3}WO_3$)

2.4.1 Die hexagonale Wolframbronze-Struktur

Die Wolframbronzen gehören zur Gruppe der nichtstöchiometrischen Verbindungen. Magneli (89) hat an Einkristallen von $Rb_{0.27}WO_3$ ihre Struktur aufgeklärt, die neuerdings mit geringfügiger Modifizierung bestätigt wurde (85). Die hexagonale Elementarzelle der Raumgruppe D_{6h}^3-6/mcm (Nr. 193) hat die Abmessungen a= 7.38 [Å] und c= 7.56 [Å]. Sie enthält sechs Formeleinheiten $Rb_{0.27}WO_3$. Abb. 2.6 zeigt die idealisierte Projektion der (001)-Ebene.

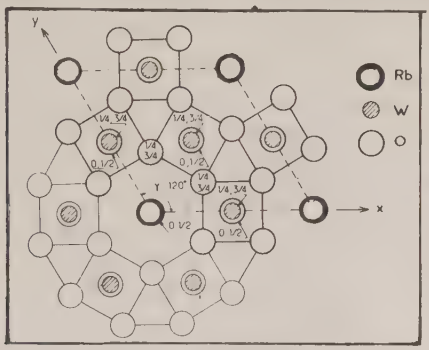


Abb.2.6: Idealisierte Projektion der (001)-Ebene

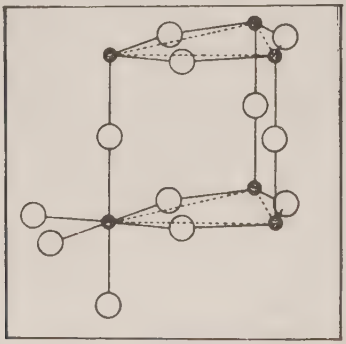
Die dreidimensional über Ecken verknüpften WO_6-Oktaeder bilden in der a-b-Ebene ein regelmäßiges Netzwerk von drei- und sechsgliedrigen Ringen. Diese sind in c-Richtung übereinander angeordnet, so daß in dieser Richtung durchgehende drei- und sechsseitige Kanäle entstehen. In den großen 6-er Kanälen befinden sich die Alkaliionen, die 3-er Kanäle bleiben leer. Die Punktlagen der Atome sind nach Magneli (89) bzw. Labbé et al. (85):

Tab. 2.4:

Atomlagen der hexagonalen Wolframbronzen

Atom	Pos.	x	y	z	
Rb	(2b)	0	0	0	mit 100 (1-3x) % Leerstellen für Rb_xWO_3
W	(6g)	x	0	1/4	mit x≈0.5 (89) bzw. x = 0.4805 (85)
O1	(12g)	x	y	1/4	mit x ≈ 0,2, y ≈ 0,4 (89) bzw. x = 0,2149 und y = 0,4224 (85)
O2	(6g) (89)	1/2	0	0	
bzw.	(12k)(85)	x	0	z	mit x=0.4769 und z=0.0009 bei statistischer Halbbesetzung (85)

Die kleinste Baueinheit der Struktur besteht aus sechs Oktaedern, deren Zentren ein trigonales Prisma bilden (Abb. 2.7). Die Bronzen lassen sich diesbezüglich als Mittelglieder zwischen Pyrochlor- und Perowskitstruktur einordnen, bei denen die entsprechenden kleinsten Baueinheiten aus 4 bzw. 8 Oktaedern bestehen. Auch in der Winkelung der Oktaederverknüpfung stehen die hexagonalen Bronzen (idealisiert ∢ M-X-M : 2/3 = 150°, 1/3 = 180°) zwischen den Pyrochloren (≈140°) auf der einen und den Perowskiten (180°) auf der anderen Seite.



● = Kation
○ = Anion

Abb.2.7: Die kleinste Einheit der Oktaederverknüpfung in den hexagonalen Bronzen

Die Vollbesetzung der 6-er Kanäle entspricht der Zusammensetzung $Rb_{0.33}WO_6$. Die Struktur bleibt aber auch noch stabil, wenn die Alkalipositionen bis etwa zur Hälfte unterbesetzt sind.

2.4.2 Fluorbronzen $A_xM_xM^{III}_{2-x}F_6$

2.4.2.1 Cäsiumverbindungen

In den letzten Jahren sind in der Literatur (11,15,24,33,38, 40,114) zahlreiche Fluorverbindungen beschrieben worden, die nach Pulveraufnahmen ebenfalls in der Struktur der oben beschriebenen Bronzen kristallisieren sollen. Dabei handelt es sich zum einen um Verbindungen $A_xM_2F_6$, in denen das Element M in gemischter Valenz vorliegt (A_xFeF_3 (38,114) , A_xCrF_3 (40), A_xVF_3 (33)). Babel und Mitarbeiter (11,15,24) haben zum anderen eine große Zahl von Verbindungen $Cs_xM^{II}_xM^{III}_{2-x}F_6$ untersucht, in denen zwei- und dreiwertige Ionen verschiedener Elemente in statistischer Verteilung die äquivalenten Gitterplätze in den Zentren der Oktaeder besetzen. Die Pulveraufnahmen ließen sich alle hexagonal indizieren. Die Reflexe widersprachen jedoch der von Magneli angegebenen Auslöschungsregel $h\bar{h}0l \triangleq h0l$ für $l \neq 2n$. Stattdessen konnte lediglich das Fehlen der Reflexe $00l$ mit $l \neq 2n$ festgestellt werden.

Diese Ergebnisse wurden durch eine Einkristalluntersuchung an der Verbindung $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Ga_{0.4}Fe_{1.2}F_6$ bestätigt (11). Als möglicher Strukturvorschlag wurde eine C-zentrierte rhombische Elementarzelle, Raumgruppe $C222_1$ - D^2_5(Nr 20) (72) angegeben (24). Die Struktur konnte damit jedoch noch nicht endgültig gelöst werden. Wie eine hier durchgeführte Einkristalluntersuchung an der Verbindung $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ (vgl. Kap. 3) zeigt, muß - zumindest für diese Verbindung und vermutlich auch für die anderen Fluorbronzen - eine weiter erniedrigte Symmetrie angenommen werden, die der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ - C^2_2(Nr. 4) (72) entspricht. Die Abweichung von der hexagonalen Pseudosymmetrie ist allerdings gering (vgl. Kap.3.). An Hand der Pulverdiffraktogramme kann sie daher nicht eindeutig verifiziert werden. Die Zählrohraufnahmen der hier neu bzw. erneut (11) dargestellten Verbindungen $Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$ lassen sich sowohl hexagonal als auch mit einer analogen Zelle (z=3) monoklin mit einem Winkel $\gamma = 120° \pm 0.5°$ indizieren. Aus der monoklinen Indizierung ergeben sich für a und b innerhalb der Standardabweichung übereinstimmende Werte, die der

pseudohexagonalen a-Achse entsprechen. Die monokline c-Achse entspricht der pseudohexagonalen c-Achse. Da bei hexagonaler Indizierung deutlich geringere Standardabweichungen der Gitterkonstanten nach der Kleinsten-Quadrate-Verfeinerung resultieren, sind in Tab. 2.7 die daraus erhaltenen Werte angegeben. In der folgenden Tab. 2.5 ist als Beispiel die Indizierung einer Zählrohraufnahme der Verbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ wiedergegeben.

Tab.2.5.:

Röntgeninterferenzen von $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$

a= 7.449(2) Å, c= 7.616(4) Å; V= 366.0 Å^3; z = 3

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

h	k	l	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
0	0	2	23.32	23.36	14	3.8144
1	0	2	27.17	27.19	48	3.2820
2	0	0	27.62	27.66	100	3.2295
1	1	2	33.66	33.66	26	2.6626
2	0	2	36.49	36.51	1	2.4623
2	1	0	36.86	36.87	8	2.4384
1	0	3	38.08	38.09	2	2.3631
2	1	1	38.77	38.78	3	2.3226
3	0	0	42.02	42.02	1	2.1502
2	1	2	44.12	44.10	2	2.0526
0	0	4	47.80	47.77	11	1.9028
3	0	2	48.62	48.63	16	1.8726
2	2	0	48.88	48.91	24	1.8633
2	2	2	54.94	54.88	2	1.6712
2	0	4	56.12	56.09	14	1.6388
3	0	3		56.05		
3	1	2	56.84	56.86	10	1.6198
4	0	0	57.06	57.11	12	1.6141
2	0	5	67.97	68.07	5	1.3791
3	2	2		67.95		
2	2	4	70.86	70.77	7	1.3298
4	1	2	71.41	71.45	3	1.3209
4	0	4	77.62	77.58	5	1.2300
4	1	3		77.54		
4	2	0	78.48	78.45	3	1.2187

2.4.2.2 Tl-, Rb- und K-Verbindungen

Für die Fluorbronzen mit den kleineren einwertigen Ionen Tl^+, Rb^+ und K^+ ist die numerische Übereinstimmung zwischen den monoklinen Achsen a und b nicht mehr so gut und mithin der pseudohexagonale Charakter weniger ausgeprägt. Außer den entsprechenden Aufspaltungen in den Zählrohrdiagrammen tauchen bei den meisten dieser Verbindungen einige schwache Reflexe auf, die sich nur indizieren lassen, wenn man die monokline a-Achse verdoppelt (z = 6 Formeleinheiten/Zelle). Eine Vervielfachung der hexagonalen a-Achse haben auch andere Autoren für eine monokline Hochtemperaturmodifikation des $K_{0.27}WO_3$ gefunden ($a_m = 4a_{hex}$; $b_m = 2a_{hex}$; $c_m = c_{hex}$; $\gamma = 60°$ (37)). Die Autoren führen dies auf eine komplizierte Anordnung (Kippung?) der WO_6-Oktaeder zurück, die allerdings nicht näher ausgeführt wird.

Die Röntgenpulverdiagramme der genannten Tl-, Rb- und K-Verbindungen lassen sich auch orthorhombisch mit $a = a_{hex}$, $b \approx a_{hex} \cdot \sqrt{3}$ und $c = c_{hex}$ indizieren (z = 6). Die mit dieser rhombischen Indizierung erhaltenen Gitterkonstanten zeigen nach der Kleinsten-Quadrate-Verfeinerung deutlich geringere Standardabweichungen als diejenigen aus monokliner Indizierung. Aus diesem Grund sind in Tab. 2.7 die orthorhombischen Gitterkonstanten angegeben.

In der folgenden Tab. 2.6 sind als Beispiel die orthorhombischen Indizierungen von Zählrohraufnahmen der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ (A = Tl, Rb, K) wiedergegeben. Die sich anschließende Abb. 2.6 zeigt die Strichdiagramme dieser Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ (A = Cs, Tl, Rb, K). Der Übersichtlichkeit halber sind darin die Indizierungen der Linien weggelassen. In der anschließenden Tab. 2.7 sind die Gitterkonstanten aller hier neu bzw. erneut dargestellten Fluorbronzen mit den Standardabweichungen zusammengestellt, die sich bei der Kleinsten-Quadrate-Verfeinerung ergaben. Der ausgewertete Winkelbereich erstreckte sich in der Regel bis $2\vartheta_{Cu} \approx 80°$.

Tab.2.6.:

Röntgeninterferenzen der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ (A= Tl,Rb,K); Zählrohraufnahmen mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

$Tl_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ a= 7.420(3) Å, b=12.797(8) Å, c= 7.564(3) Å, V= 718.2 Å^3, z= 6

$Rb_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ a= 7.413(4) Å, b=12.797(9) Å, c= 7.564(4) Å, V= 717.6 Å^3, z= 6

$K_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ a= 7.394(4) Å, b=12.731(9) Å, c= 7.541(3) Å, V= 709.9 Å^3, z= 6

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
1	0	1	16.73	16.74	10	5.2991	16.74	16.75	5	5.2959	-	16.79		
1	2	1	21.78	21.78	10	4.0805	21.74	21.79	4	4.0879	-	21.87		
0	0	2	23.50	23.52	11	3.7855	23.52	23.52	46	3.7824	23.65	23.60	77	3.7619
0	3	1	23.94	23.95	5	3.7170	23.95	23.95	7	3.7155	24.06	24.06	18	3.6987
1	1	2	27.38	27.37	78	3.2573	27.36	27.38	69	3.2596	27.53	27.46	33	3.2399
2	2	0	27.74	27.79	100	3.2158	27.74	27.82	100	3.2158	27.84	27.91	100	3.2054
2	0	2	33.86	33.84	26	2.6473	33.87	33.86	26	2.6465	34.00	33.96	13	2.6367
3	1	0	37.04	37.02	15	2.4270	37.04	37.05	7	2.4270	37.10	37.15	3	2.4232
1	1	3	38.40	38.36	6	2.3441	38.40	38.36	9	2.3441	38.50	38.48	8	2.3383
3	1	1	38.92	38.95	4	2.3140	38.94	38.99	6	2.3128	39.05	39.09	5	2.3066
1	2	3	40.30	40.32	3	2.2379	40.37	40.33	2	2.2342	40.53	40.46	3	2.2257
3	3	0	42.24	42.23	2	2.1395	42.27	42.27	2	2.1380	42.38	42.41	11	2.1327
1	3	3	43.52	43.44	2	2.0795	43.47	43.44	2	2.0818	43.70	43.60	3	2.0713
0	0	4	48.15	48.12	12	1.8898	48.15	48.12	17	1.8898	48.30	48.27	24	1.8843
3	3	2	48.86	48.91	18	1.8640	48.91	48.94	20	1.8622	49.10	49.10	17	1.8554
4	0	0	49.06	49.11	25	1.8568	49.14	49.16	30	1.8540	49.30	49.29	48	1.8484
0	2	4	50.32	50.32	6	1.8133	50.33	50.31	6	1.8129	50.50	50.49	8	1.8072
4	1	1	-	51.20			-	51.25			51.48	51.40	2	1.7751
2	1	4	-	54.97			-	54.98			55.08	55.16	3	1.6673
4	3	1	55.32	55.35	7	1.6606	55.33	55.40	7	1.6603	55.56	55.58	13	1.6540
3	3	3	56.45	56.40	18	1.6300	56.44	56.42	23	1.6303	-	56.62		
4	2	2	57.22	57.15	14	1.6099	57.24	57.19	13	1.6094	57.43	57.37	16	1.6045
4	4	0	57.42	57.42	7	1.6048	57.47	57.47	14	1.6035	57.65	57.67	15	1.5989
0	2	5	63.10	63.16	6	1.4733	63.06	63.15	3	1.4742	63.33	63.38	6	1.4685
2	2	5	68.50	68.58	3	1.9698	68.50	68.58	6	1.3698	68.75	68.83	4	1.3654

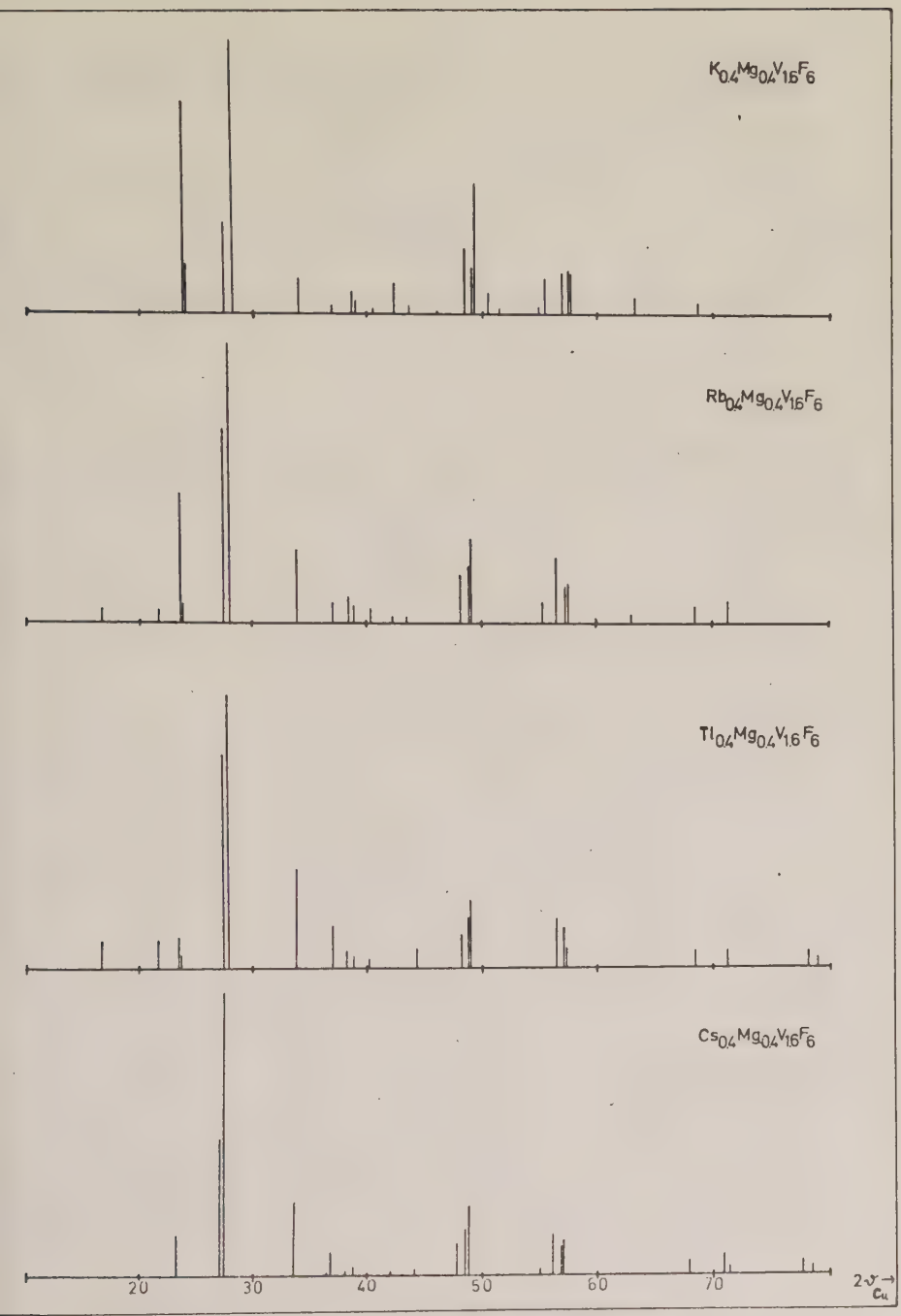


Abb.2.6: Strichdiagramme der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$

Tab.2.7.:
Gitterkonstanten [Å] und Formeleinheitsvolumen V/z [Å^3] der hergestellten Fluorbronzen $A^{I}_{x}M_{y}M^{III}_{2-y}F_6$

M^{III}		$A_{0.4}Mg_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$			
		K	Rb	Tl	Cs
Cu	V/z				112.0
	a				7.231(4)
	b				
	c				7.419(6)
Co	V/z		112.9		116.7
	a		7.282(5)		7.331(2)
	b		12.567(11)		
	c		7.399(6)		7.521(3)
Cr	V/z		112.4	112.9	116.9
	a		7.263(5)	7.277(4)	7.346(2)
	b		12.548(11)	12.555(9)	
	c		7.402(6)	7.416(4)	7.506(3)
Fe	V/z	118.3	119.1	119.3	122.0
	a	7.394(5)	7.397(4)	7.401(6)	7.445(4)
	b	12.735(12)	12.794(9)	12.797(12)	
	c	7.539(6)	7.551(6)	7.557(7)	7.625(4)
V	V/z	118.3	119.6	119.7	122.0
	a	7.394(4)	7.413(4)	7.420(3)	7.449(2)
	b	12.731(9)	12.797(9)	12.797(8)	
	c	7.541(3)	7.564(4)	7.564(3)	7.616(4)
Ti	V/z	123.9	124.7	125.0	127.4
	a	7.498(2)	7.519(2)	7.525(2)	7.549(1)
	b	12.984(8)	12.967(8)	12.989(7)	
	c	7.654(4)	7.671(2)	7.673(2)	7.745(2)

orts.Tab.2.7.:

III	$A_{0.4}Zn_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$				$Cs_{0.4}Li_{0.2}$
	K	Rb	Tl	Cs	
V/z				113.0	
a				7.249(3)	
u b					
c				7.449(5)	
V/z		113.7		118.1	117.5
a		7.292(5)		7.360(2)	7.340(2)
o b		12.597(10)			
c		7.425(6)		7.550(4)	7.552(4)
V/z		114.2	114.5	117.6	117.1
a		7.298(6)	7.303(5)	7.361(2)	7.350(3)
b		12.626(12)	12.634(12)		
r c		7.433(7)	7.443(7)	7.521(3)	7.509(4)
V/z	118.6	119.5	119.9	123.2	123.1
a	7.398(4)	7.401(4)	7.403(5)	7.475(3)	7.468(2)
e b	12.744(10)	12.814(8)	12.844(11)		
c	7.549(6)	7.557(4)	7.566(7)	7.635(3)	7.646(2)
V/z	118.8	119.9	120.2	122.6	122.1
a	7.408(4)	7.420(4)	7.424(3)	7.463(2)	7.447(2)
b	12.744(9)	12.817(8)	12.838(8)		
c	7.553(5)	7.564(5)	7.565(5)	7.628(5)	7.625(2)
V/z	124.2	.24.9	125.5	128.7	128.6
a	7.504(2)	7.522(2)	7.531(2)	7.580(2)	7.577(2)
i b	12.961(9)	12.983(9)	13.o16(7)		
c	7.659(3)	7.673(2)	7.683(3)	7.758(3)	7.761(3)

Forts.Tab.2.7.:

$A_{0.4}V^{II}_{0.4}V^{III}_{1.6}F_6$				
	K	Rb	Tl	Cs
V/z	120.0	121.3		123.8
a	7.421(6)	7.448(4)		7.486(4)
b	12.861(12)	12.905(8)		
c	7.542(6)	7.573(4)		7.655(4)

$Cs_{0.4}V^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$				
	Cr	V	Ti	Sc
V/z	118.7	123.8	127.8	138.5
a	7.393(2)	7.486(4)	7.557(2)	7.736(2)
b				
c	7.523(3)	7.655(4)	7.752(3)	8.016(3)

3. Strukturbestimmungen der Verbindung $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

3.1 Darstellung von Einkristallen

Ein Gemisch der Fluoride $CsFeF_4$, ZnF_2 und FeF_3 im Verhältnis Cs : Zn : Fe = 0.4 : 0.4 : 1.6 wurde im Vakuum vorgetrocknet und - nach Zuschweißen der Pt-Ampulle unter Argon - auf ca. 900°C erhitzt. Diese Höchsttemperatur wurde über Nacht beibehalten, bevor mit ca. 50°/h bis auf ≈ 500°C abgekühlt wurde. Nach vorsichtigem Zerkleinern der kristallin erstarrten Schmelze wurden zahlreiche, teilweise gut quaderförmig ausgebildete, dunkel gefärbte Kristalle erhalten (Größe bis zu 0.8x0.5x0.3 mm). Ein Teil der Kristalle wurde fein gerieben um Pulveraufnahmen anzufertigen. Sie stimmten mit den Aufnahmen von Pulverpräparaten der gleichen Zusammensetzung (Tab. 2.7) überein. Auch die Fluoranalyse der gepulverten Kristalle ergab gut mit den Pulverpräparaten übereinstimmende Werte (Tab. 1.2).

3.2 Einkristallaufnahmen

Laue-Aufnahmen (Mo-Strahlung) der ersten untersuchten Exemplare zeigten, daß es sich dabei durchweg um Zwillinge handelte. Unter der Stereolupe gelang es, einen Zwillingskristall in etwa 2 gleich große Teile zu spalten. Laue- und Präzessionsaufnahmen bestätigten, daß eines der erhaltenen Spaltprodukte (0.275x0.2x0.2 mm) unverzwillingt war.

Wie auch schon von Binder (24) festgestellt, widersprachen die Einkristallaufnahmen eindeutig der von Magneli (89) für die Wolframbronzen angegebenen Auslöschungsregel $h\bar{h}0l \triangleq h0l$ für $l \neq 2n$. Lediglich das Fehlen der Reflexe $00l$ für $l \neq 2n$ konnte festgestellt werden. Ebenfalls in Übereinstimmung mit Binder konnten die Filmaufnahmen gut mit den orthorhombischen Gitterkonstanten einer C-zentrierten Elementarzelle, Raumgruppe C 222_1 - D_5^2 (Nr. 20), $a_o = a_{hex}$, $b_o = a_{hex}\sqrt{3}$, $c_o = c_{hex}$, indiziert werden.

Von dem genannten Kristall wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) alle rhombischen Reflexe h k l innerhalb einer Achtelkugel im Bereich $1^o \leq \vartheta \leq 30^o$ ($0 \leq h \leq 10$; $0 \leq k \leq 18$; $0 \leq l \leq 10$) aufgenommen. Die vom Gerät verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 3.1 den Werten der Wolframbronze $Rb_{0.567}W_2O_6$ (85) und den von Binder (24) und in dieser Arbeit (d. A., s. Tab. 2.7) aus $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$-Pulverdaten erhaltenen Angaben gegenübergestellt:

Tab. 3.1:
Vergleich der Gitterkonstanten von $Rb_{0.567}W_2O_6$ und $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

Verbindung	a[Å]	b[Å]	c[Å]
$Rb_{0.567}W_2O_6$ (85)	7.3875 (11)	(12.7955)	7.5589 (12)
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	7.47_4	12.90_7	7.62_6
Pulverdaten (24)	7.480 (2)	(12.956)	7.643 (5)
Pulverdaten (d.A.)	7.475 (3)	(12.947)	7.635 (3)

Aus den im $\omega/2\vartheta$-scan-Verfahren erfassten 670 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden mit Hilfe einer modifizierten Version des CADLP-Programms (94) die Nettointensitäten und daraus die Lorentz-Polarisations-korrigierten Strukturfaktoren ermittelt. Mit einem numerischen Verfahren (118) wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Im nächsten Schritt wurden mit Hilfe des DATAX-Programms (59) alle für die Strukturrechnungen erforderlichen Meßparameter eingegeben und die für die spätere Extinktionskorrektur notwendige Größe BI_0 (118) errechnet . 110 Reflexen, die die Bedingung

$F_o \leq 3\sigma$ (σ = Standardabweichung des jeweiligen relativen F_o) erfüllten, wurde der Wert F_o=0 zugeordnet. Die Rechnungen wurden teilweise (CADLP-Programm) auf dem Telefunken-Rechner 440 der zentralen Rechenanlage der Universität Marburg, teils auf dem Rechner IBM 370/145 des Fb Geowissenschaften der Universität Marburg durchgeführt.

3.3 Bestimmung der Struktur

3.3.1 Orthorhombisches Modell

Ausgehend von den Atomparametern, die Binder (24) für die Verbindung $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.2}Ga_{0.4}F_6$ erhalten hatte, wurde mit den Diffraktometerdaten eine Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programm 'ORFLS') durchgeführt. Für Cs wurde entsprechend der Stöchiometrie eine Besetzung von 60 % der Positionen der Punktlage 4a (Raumgruppe $C222_1$) angenommen. Die Punktlagen 4b und 8c wurden mit einem mittleren Atom M = ($0.2Zn^{2+}$ + $0.8Fe^{3+}$) besetzt. Die Verfeinerung (Skalierungsfaktor, Extinktionskoeffizient, 17 freie Lageparameter und 9 individuelle isotrope Temperaturfaktoren) führte zu einem Zuverlässigkeitsfaktor R = 16 %. Die anschließende Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren - unter Beachtung der symmetriebedingten Restriktionen - führte mit 63 freien Parametern zu einem R-Wert von 11.9 %. Wie ähnlich auch schon von Binder (24) berichtet, war dabei aber der R-Wert für alle Reflexe mit l=2n deutlich besser (7.3 %) und für diejenigen mit l≠2n wesentlich schlechter (32.8 %). Dies ließ auf noch erhebliche Unzulänglichkeiten des verwendeten rhombischen Modells schließen.

3.3.2 Monoklines Modell

3.3.2.1 Aufnahme und Reduktion der Intensitätsdaten

Vor einer erneuten Untersuchung wurde der quaderförmige Kristall in einer luftbetriebenen Mühle zu einer Kugel vom halben Durchmesser r = 0.10 mm geschliffen. Zur Überprüfung der rhombischen Symmetrie wurden zunächst auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer ausgesuchte Reflexgruppen vermessen. Dabei ergaben sich folgende Abweichungen:

Gefordert für die Raumgruppe $C222_1$:

$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l) = F(hk\bar{l}) = F(\bar{h}\bar{k}l)$

Gefunden:

$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(hk\bar{l}) = F(\bar{h}\bar{k}l) \neq F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l)$.

Daraus folgt, daß nicht die im rhombischen System notwendigen drei 2-zähligen Achsen vorhanden sind, sondern nur eine. Damit ist nur eine monokline Raumgruppe vereinbar. Auf Grund dieses Befundes und der in 3.3.1 erwähnten Auslöschungsregeln kommen nur die Raumgruppen $P2_1/m$(Nr. 11) oder $P2_1$(Nr. 4) in Frage.

Am nächstliegenden war es danach, eine der (pseudo)hexagonalen analoge monokline Zelle anzunehmen, die die Symmetrie einer der genannten Raumgruppen besitzt. Nachdem sichergestellt worden war, daß auch keine Verdoppelung der Zelldimensionen vorliegt, wurden die endgültigen Gitterkonstanten der monoklinen Zelle durch Auswertung und Verfeinerung von 20 Reflexen im Bereich großen Beugungswinkel bestimmt (s. Tab. 3.2). Die Aufstellung der Zelle wurde entsprechend der üblichen 2, Standardaufstellung der Internationalen Tabellen (72) gewählt, mit $\beta \neq 90°$ und b ($\hat{=} c_{hex}$) als zweizähliger Achse. Sodann wurden im $\omega/2\vartheta$-scan die Intensitäten aller Reflexe innerhalb einer Halbkugel mit $\vartheta_{max} = 30°$ gemessen. Verwendet wurde graphitmonochromatisierte $Mo_{K\alpha 1}$-Strahlung. Die Meßzeit richtete sich nach der Intensität der Reflexe und betrug maximal 2^m. Der Untergrund wurde zu beiden Seiten der Reflexe mit jeweils einem Viertel der Meßzeit registriert. Weitere Angaben sind in Tab. 3.2 unter Verwendung folgender Symbole zusammengefaßt:

Anzahl der gemessenen Reflexe	n_{ges}
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	n_{sym}
Meßbreite	$\Delta\omega$
maximale Meßzeit pro Reflex	t_{max}
untere Grenze des Meßbereichs	ϑ_{min}
obere Grenze des Meßbereichs	ϑ_{max}
h k l - Bereich	h_{min} h_{max}
	k_{min} k_{max}
	l_{min} l_{max}
Radius der Einkristallkugel	r
Absorptionskorrektur	μR

Absorptionsgrößen	A_o, BE, X
Gitterkonstanten	a, b, c, β
Volumen der Elementarzelle	V
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	z

Zur Datenreduktion wurde wie schon unter 3.3.1 beschrieben vorgegangen. Die Kugelabsorptionskorrektur wurde mit Hilfe der zur Reproduktion der tabellierten Werte (72) mit 3 Parametern (s. Tab. 3.2) angepaßten Gleichung

$$ABS = \frac{A_o}{1 + BE\sin\vartheta^X} \qquad (118)$$

für jeden Reflex innerhalb des CADLP-Programms durchgeführt. Nach Abschluß der Rechnungen (CADLP, DATAX) wurde ein Datensatz von 1067 gemittelten symmetrieunabhängigen Reflexen erhalten. Von den genannten 1067 Reflexen erhielten 83 die mit $|F_o| \leq 3$ registriert worden waren, den Wert $F_o=0$ zugeordnet.

Tab. 3.2:

n_{ges}	2154
n_{sym}	1067
$\Delta\omega$	2°
t_{max}	2^m
ϑ_{min}	2°
ϑ_{max}	30°
h_{min} h_{max}	-10 10
k_{min} k_{max}	0 8
l_{min} l_{max}	-10 10
r	0.10 mm
μr	0.99
A_o	4.12
BE	0.36
X	2
a	7.474(10)Å
b	7.636(3)Å
c	7.461(7)Å
β	120.0(5)°
V	368.8Å^3
z	3

3.3.3 Strukturmodell und Verfeinerung

Zunächst wurde für ein monoklines Strukturmodell die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/m$ - C_{2h}^2(Nr. 11) gewählt. Ein Besetzungsvorschlag für die Punktlagen ergibt sich aus der Grundstruktur der hexagonalen Wolframbronze Rb_xWO_3 ($x \approx 0.3$) (85,89) (S.28) bzw. aus den vorangehenden Rechnungen an $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Ga_{0.4}Fe_{1.2}F_6$ (24) und $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ selbst. Ausgehend von den Atomkoordinaten, die für das rhombische Modell erhalten worden waren, führte eine Verfeinerung (Skalierungsfaktor, Extinktionskoeffizient, 17 freie Lageparamter, 10 isotrope Temperaturfaktoren) zu einem R-Wert von 19.2 % und den folgenden Atompositionen:

Atom	Pos.	Multipl.	x	y	z
Cs	2e	0.3	0.012	0.25	0.018
M1	2b	0.5	0.5	0	0
M2	2c	0.5	0	0	0.5
M3	2d	0.5	0.5	0	0.5
F1	4f	1.	0.417	0.499	0.207
F2	4f	1.	0.210	0.497	0.419
F3	4f	1.	0.210	0.511	0.793
F4	2e	0.5	0.515	0.25	0.041
F5	2e	0.5	0.004	0.25	0.453
F6	2e	0.5	0.459	0.25	0.455

Eine in diesem Stadium durchgeführte Differenzenfouriersynthese F_o-F_c zeigte, daß die Kationenlagen weitgehend richtig erfaßt scheinen. Jedoch waren die durch die Spiegelebene verbundenen Fluoratome F1-F3 in 4f, sowie die Fluoratome F4-F6 auf den speziellen Lagen 2e über ihre Position in b-Richtung stark verschmiert. Diesem Befund entsprachen bei der Verfeinerung sehr hohe Temperaturfaktoren der Anionen.

Diese Hinweise ließen vermuten, daß keine Spiegelebene vorhanden und somit die azentrische Raumgruppe $P2_1$-C_2^2(Nr. 4) (72) anzunehmen ist. In dieser Raumgruppe steht für die Besetzung von Atomen nur die allgemeine Lage

2a (x, y, z; $\bar{x}$, 1/2+y, $\bar{z}$)

zur Verfügung, so daß insbesondere die Lagen der Atome

F1-F3 (Raumgruppe $P2_1/m$) in zwei Sätze (F1-F3, F11-F31) aufspalten. Ausgehend von den im letzten Verfeinerungslauf des zentrosymmetrischen Modells erhaltenen Atomkoordinaten führten weitere Verfeinerungszyklen in der azentrischen Raumgruppe (Skalierungsfaktor, Extinktionskoeffizient, 38 freie Lageparameter, 13 isotrope Temperaturfaktoren) zu einem R-Wert von 12.8%. Zur Fixierung längs der zweizähligen Achse wurde lediglich der Wert y = 1/4 für Cs festgehalten. Außerdem mußten - wie auch in den folgenden Zyklen - die y-Parameter der übrigen Kationen und der Anionen wegen der durch die Pseudosymmetrie bedingten starken Korrelationen jeweils getrennt verfeinert werden. Die Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren zunächst für die Kationen und dann für die Anionen* senkte den R-Faktor $R = \sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|$ auf 6.9 % und schließlich 6.2 % für 984 Reflexe h k l. Der zugehörige gewogene Zuverlässigkeitsfaktor $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / wF_o^2]^{1/2}$ mit Einheitsgewichten w = 1 für alle Reflexe betrug 6.9 %. Unter Einschluß der 83 zusätzlichen, mit $|F_o| \leq 3$ beobachteten "Less-than"-Reflexe erhöhte sich für die abschließende Verfeinerung der konventionelle R-Faktor auf R = 6.3 % bzw. blieb bei R_w = 6.9 %.

Im Unterschied zur früheren Verfeinerung in der rhombischen Raumgruppe $C222_1$ stimmen die R-Werte für Reflexgruppen mit geraden und ungeraden Indizes k ($\hat{=} l_{rh}$) jetzt befriedigend überein (R = 5.3 % für k=2n, R = 7.6 % für k≠2n). Die verbleibende Diskrepanz dürfte sich daraus erklären, daß die Reflexgruppen mit k≠2n überwiegend Reflexe mit geringem $|F_o|$ enthalten, für die sich Fehler stärker bemerkbar machen. Der konventionelle R-Faktor sinkt bei Diskriminierung von weiteren Reflexen mit geringem $|F_o|$ wie folgt:

---

* Nur für das Fluoratom F1 wurde die isotrope Verfeinerung beibehalten, da sich hier negative anisotrope Komponenten B_{ii} und eine negative Determinante der B_{ij}-Matrix ergaben.

$\|F_o\|$	Reflexzahl	R in %
≤ 3	83	6.2
≤ 5	187	5.6
≤ 10	410	5.0
≤ 15	615	4.5

Die resultierenden Atomlagen und Temperaturfaktoren sind in den folgenden Tabellen 3.3 und 3.4 wiedergegeben. Die zugehörige F_o,F_c-Liste findet sich im Exp. Teil (S.217).

3.3.3.1. Parameter-Tabellen

In den folgenden Tab.3.3. und 3.4. sind die resultierenden Atomlagen und Temperaturfaktoren für $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ wiedergegeben. Die Positionen des 'gemittelten' Ions M sind zu 20% von Zn^{2+}- und zu 80% von Fe^{3+}-Ionen besetzt.

Tab.3.3.:

Lageparameter für $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

a=7.474(10)Å, b=7.636(3)Å, c=7.461(7)Å; β=120.0(5)°;
RG = $P2_1$ (Nr.4), Z = 3

Atom	x	y	z
M1	0.5000(5)	0.0016(12)	0.0005(6)
M2	-0.0003(5)	0.0004(12)	0.4999(6)
M3	0.5001(5)	-0.0009(12)	0.4998(6)
Cs	0.0084(2)	0.25	0.0169(2)
F1	0.4253(12)	0.5325(12)	0.2109(12)
F11	0.4035(14)	-0.0245(16)	0.2031(14)
F2	0.2158(12)	0.5408(13)	0.4317(13)
F21	0.2067(13)	-0.0307(14)	0.4123(13)
F3	0.2081(12)	0.4851(14)	0.7955(12)
F31	0.2075(13)	0.0428(14)	0.7899(13)
F4	0.5260(14)	0.2515(31)	0.0496(13)
F5	0.0081(12)	0.2531(27)	0.4554(12)
F6	0.4467(12)	0.2474(27)	0.4547(12)

Extinktionskoeffizient: $0.13 \cdot 10^{-4}$

Tab.3.4.:

Temperaturfaktoren für $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ ($Å^2$)

Atom	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
M1	0.512(42)	0.642(58)	0.227(40)	0.009(42)	0.141(34)	0.014(39)
M2	0.375(41)	0.651(56)	0.325(41)	0.009(42)	0.123(34)	0.006(41)
M3	0.504(43)	0.621(59)	0.340(41)	-0.016(43)	0.255(35)	-0.013(42)
Cs	1.134(38)	4.929(87)	0.804(39)	-0.015(107)	0.426(33)	0.183(127)
F1	0.69 (12)					
F11	1.483(319)	2.576(483)	0.968(310)	0.118(329)	0.739(270)	-0.019(319)
F2	0.566(260)	1.728(454)	1.014(291)	0.264(271)	0.511(235)	0.252(285)
F21	0.890(280)	1.836(457)	1.147(297)	0.212(279)	0.572(247)	0.054(284)
F3	0.576(250)	1.353(377)	0.522(259)	-0.209(280)	-0.319(209)	0.025(269)
F31	0.898(283)	1.951(452)	0.812(284)	-0.109(283)	0.262(238)	-0.095(280)
F4	2.706(344)	0.652(332)	1.852(316)	0.403(608)	0.991(280)	1.023(741)
F5	1.598(274)	0.866(339)	1.840(297)	-0.645(522)	0.938(240)	-1.223(650)
F6	1.672(284)	0.655(316)	1.755(275)	-0.371(767)	0.961(232)	-0.130(746)

Die in dieser und den folgenden Tabellen angegebenen Temperaturfaktoren B_{ik} beziehen sich auf folgenden Ausdruck:

$$\exp(-1/4(\ B\ 11\cdot h^2a^{*2}\quad B\ 22\cdot k^2b^{*2} + B\ 33\cdot l^2c^{*2} + 2B\ 12\cdot h\ k\ a^*b^* + 2B\ 13\cdot h\ l\ a^*c^* + 2B\ 23\cdot k\ l\ b^*c^*))$$

3.3.3.2 Ionenabstände und Bindungswinkel

Die auf den allgemeinen Positionen 2a der Raumgruppe $P2_1$ sitzenden Metallatome M1,M2 und M3 sind der speziellen Position mit x=0.5 näher, als für Wolfram in der hexagonalen Wolframbronze gefunden wird (s. Tab. 2.4.). Dafür weicht hier das Cäsium entsprechend stärker von der fixierten Ursprungsposition des Rubidiumatoms im $Rb_{0.3}WO_3$ (85,89) ab, gegenüber der es zusätzlich - wie die ganze Struktur - entlang der monoklinen b-Achse ($\hat{=} c_{hex}$) um 1/4 verschoben ist. Die beobachteten M-F-Abstände im Oktaedernetz der $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$-Struktur liegen zwischen 1.924 und 1.978Å. Dabei unterscheiden sich die M-F-Abstände in der ac-Ebene nicht signifikant von denen in b-Richtung zwischen den Schichten. Auch die Mittelwerte für die drei Oktaeder stimmen überein und betragen 1.95_1-1.95_4Å, nur wenig mehr als für die Fe-F-Abstände in Na_2NiFeF_7 (1.932 Å) (60) und Na_2MnFeF_7 (1.932/ 1.942 Å) (119) beobachtet wurde.

Die Vergrößerung ist dem Einfluß des im Vergleich zu Fe^{3+} (0.64_5Å) etwas größeren Zn^{2+}-Radius (0.75 Å) zuzuschreiben, das zu 20 % die Plätze des "gemittelten" Ions $M = Zn_{0.2}Fe_{0.8}$ besetzt. Mit der Summe der tabellierten Radien (106) ist der Mittelwert am besten in Einklang zu bringen, wenn man statt r_F = 1.33Å(KZ6) den für KZ2 angegebenen Fluoridionenradius von r_F = 1.28_5Å verwendet. Dies führt zu einem Abstand von M-F = 1.95Å.

Die Bindungswinkel innerhalb der Oktaeder liegen zwischen 84.0° (F11-M3-F21) und 95.2° (F11-M1-F3). Die Winkel zu in b-Richtung trans-ständigen Liganden betragen innerhalb der Standardabweichung 180°. Für Ligandenpaare innerhalb der Schichten ist die Abweichung von der Linearität mit durchschnittlich 5° deutlich größer. Die Fluor-Fluor-

Abstände in den MF_6-Oktaedern sind mit einem Mittelwert von 2.76Å größer als der für $2r_F$ = 2.66Å errechnete Wert (r_F = 1.33Å). Die beobachteten F-F-Abstände liegen dabei zwischen 2.63 (F11-F21) und 2.9Å (F11-F3). Zwischen den zugehörigen Atomen tritt entsprechend auch der kleinste bzw. größte F-M-F-Winkel auf.

Die Verbrückung der Kationenzentren erfolgt in der ac-Ebene über Winkel zwischen 141.4° (M1-F11-M3) und 147.7° (M1-F1-M3). Die Brückenwinkel in b-Richtung zwischen den Schichten liegen zwischen 158.0° und 160.9°. Mit Mittelwerten von 144.9° bzw. 159.0° sind die Fluorbronzen bezüglich der Winkelung der dreidimensionalen Oktaederverknüpfung den Pyrochloren (M-F-M ≈ 140°) somit ähnlicher, als es aus der idealen hexagonalen Atomanordnung der Wolframbronzen abzuleiten ist.

Die Cs-Ionen sind von 16 Fluoridionen im Abstand zwischen 3.176Å und 3.752Å bei einem Mittelwert von 3.363Å umgeben. Wie Abb. 3.3 zeigt, sind dabei die vier Cs-F-Abstände in der Ebene des Cäsiums (y ≈ 1/4) besonders unterschiedlich. Während die Abstände der Atome F5 und F6 in der Nähe des mittleren Abstandes liegen, sind die beiden Atome F4 deutlich weiter entfernt, (Tab. 3.9), so daß besser von einer [14+2]-Koordination des Cs-Atoms zu sprechen ist. Die beiden Fluoratome (ebenfalls F5 und F6), die zur idealen [18]-Koordination des Caesiums in den hexagonalen Bronzen vervollständigen, sind hier mit über 4Å noch weiter entfernt. Diese unterschiedlichen Abstände ergeben sich aus der Kippung der MF_6-Oktaeder (vgl. Abb. 3.2), ebenso wie die Neigung der beiden Fluor-Sechseckebenen, die das Cäsium sandwichartig einschließen.

Die genannten Sechsecke sind innerhalb maximaler Abweichungen von etwa 0.1Å planar. Dies geht aus einer Berechnung der besten Ebenen in den Schichthöhen y ≈ 0 und y ≈ 1/2 hervor, deren Ergebnisse in Tab.3.10 wiedergegeben sind. In Abb. 3.3 sind die Richtungen der Auslenkung der einzelnen Atome durch Pfeile veranschaulicht. Für die Normalen der beiden Flächen errechnet sich ein Schnittwinkel von 166.2°.

Die vier Fluoratome, die die 12er-Koordination des Cäsiums auf der "offenen" Seite des Sandwichs auf 16 ergänzen, bilden mit dem Cäsium zusammen in der Höhe $y \approx 1/4$ ebenfalls eine Ebene (max. Abweichung 0.018Å)(s. Tab.3.10). Wie aus Abb. 3.2 und 3.3 und den Werten in Tab.3.4 ersichtlich, besitzt Cäsium die größte Anisotropie der thermischen Schwingung. Die maximale Elongation in Richtung der Sechseckkanäle entspricht der Erwartung. Die Anisotropie der übrigen Atome und besonders der Kationen hält sich in viel engeren Grenzen.

Alle in den folgenden Tab. 3.5-3.10 angegebenen Abstände und Winkel wurden mit Hilfe des Programms ORFFE3 (118) auf einer IBM 370/145 des FB Geowissenschaften der Universität Marburg berechnet. Anhand eines Ausschnittes der Struktur, der die Oktaederverknüpfung zeigt (Abb. 3.1 und Tab. 3.5), werden zunächst die Verbrückungswinkel aufgeführt. Im Anschluß daran (Tab. 3.6-3.9) folgen für jedes kristallographisch unterschiedliche Kation die Koordinationssphäre, alle Kation-Anion-Abstände und alle Winkel innerhalb der Koordinationspolyeder. Bei den Winkeln ist das Kation in jedem Fall der Vertex. Für die Übergangsmetall-F_6-Oktaeder werden außerdem die Fluor-Fluor-Abstände benachbarter Anionen angegeben. Die beiden anschließenden Abbildungen zeigen die Elementarzelle des $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ (Abb. 3.2) und die Koordinationssphäre des Cäsiums (Abb. 3.3). In der abschließenden Tab. 3.10 sind die Ebenengleichungen für die Cäsium-Koordination sowie die Ergebnisse der Abstandsrechnungen zusammengestellt.

Alle Abstandsangaben erfolgen in Angström-Einheiten. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte bzw. letzten beiden Dezimalstellen des zugehörigen Wertes.

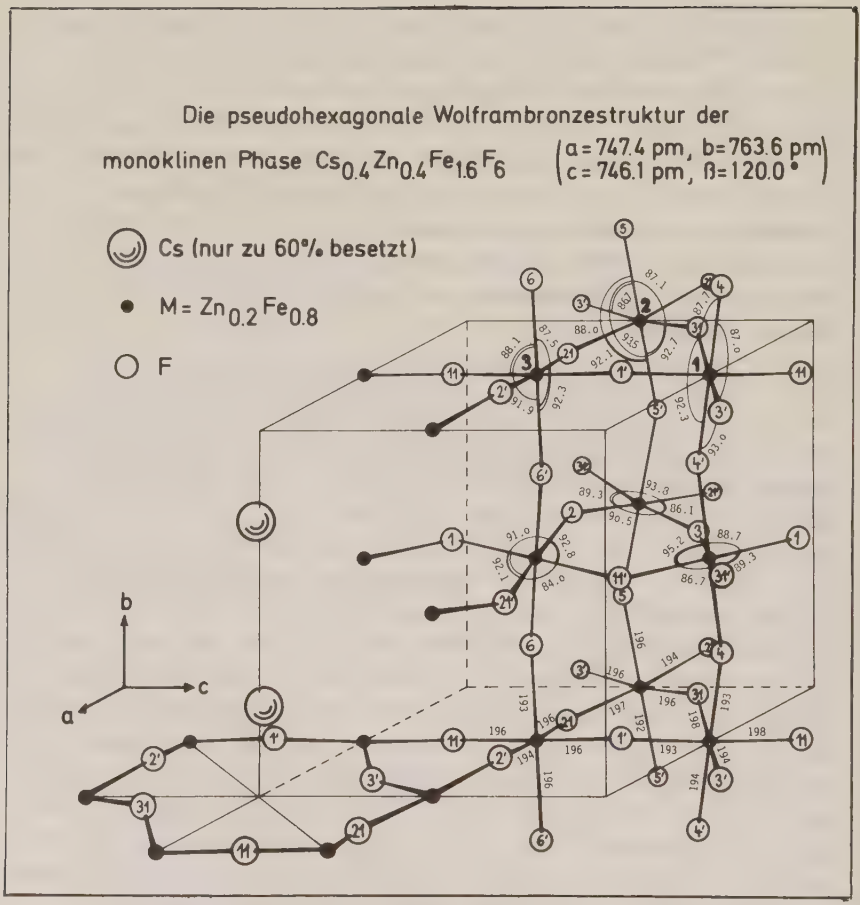


Abb.3.1: Darstellung der Oktaederverknüpfung im $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

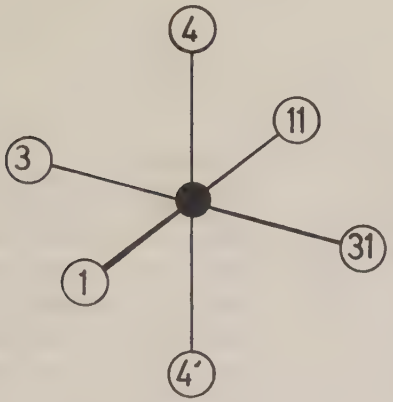
Tab.3.5.:

Brückenwinkel der Oktaederverknüpfung

Brückenwinkel ⊥ b		Brückenwinkel ∥ b	
M1 - F11 - M3	141.4(5)°	M1 - F4 - M1	160.9(5)°
M1 - F1 - M3	147.7(5)°	M2 - F5 - M2	158.2(6)°
M1 - F31 - M2	143.3(7)°	M3 - F6 - M3	158.0(4)°
M1 - F3 - M2	145.5(7)°	Mittel	159.0°
M2 - F21 - M3	143.8(5)°		
M2 - F2 -M3	147.6(6)°		
Mittel	144.9°		

Tab.3.6.:

Interatomare Abstände und Winkel in der Koordinationssphäre des Atoms M1



Abstand

M1 - F1	1.932(12)
M1 - F11	1.984(14)
M1 - F3	1.942(8)
M1 - F31	1.978(8)
M1 - F4'	1.936(25)
M1 - F4	1.935(25)
Mittel	1.951

Winkel

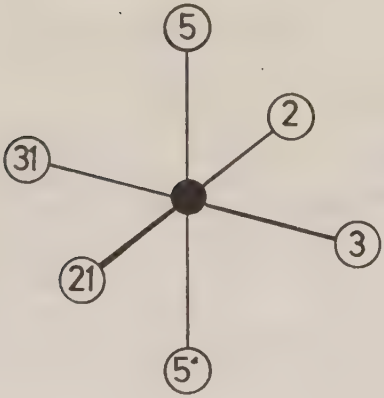
F1 - M1 - F4	89.5(6)
F1 - M1 - F4'	90.3(5)
F1 - M1 - F3	88.7(4)
F1 - M1 - F31	89.3(4)
F11 - M1 - F4	89.7(6)
F11 - M1 - F4'	90.5(6)
F11 - M1 - F3	95.2(4)
F11 - M1 - F31	86.7(4)
F4' - M1 - F3	93.0(5)
F4' - M1 - F31	92.3(5)
F4 - M1 - F3	87.0(5)
F4 - M1 - F31	87.7(5)
F1 - M1 - F11	176.0(4)
F3 - M1 - F31	174.4(7)
F4' - M1 - F4	179.8(4)

Fluor-Fluor-Abstände

F1 - F3	2.709(11)
F1 - F4	2.723(20)
F1 - F4'	2.743(22)
F1 - F31	2.748(15)
F11- F31	2.720(13)
F11- F3	2.898(15)
F11- F4	2.764(23)
F11- F4'	2.784(21)
F3 - F4'	2.813(18)
F3 - F4	2.670(21)
F31- F4'	2.822(22)
F31- F4	2.711(17)
Mittel	2.759

Tab.3.7.:

Interatomare Abstände und Winkel in der Koordinationsshäre des Atoms M2



Abstand

M2 - F2	1.942(12)
M2 - F21	1.972(13)
M2 - F3	1.965(8)
M2 - F31	1.959(8)
M2 - F5'	1.924(22)
M2 - F5	1.964(22)
Mittel	1.954

Winkel

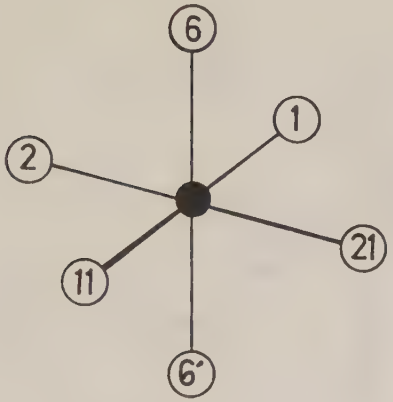
F5' - M2 - F2	90.5(5)
F5' - M2 - F31	92.7(5)
F5' - M2 - F3	93.5(5)
F5' - M2 - F21	92.1(6)
F2 - M2 - F31	89.3(5)
F2 - M2 - F5	89.4(5)
F2 - M2 - F3	90.5(4)
F31 - M2 - F5	87.1(5)
F31 - M2 - F21	93.8(4)
F5 - M2 - F3	86.7(5)
F5 - M2 - F21	88.0(5)
F3 - M2 - F21	86.1(4)
F5' - M2 - F5	179.8(3)
F2 - M2 - F21	175.9(5)
F3 - M2 - F31	173.8(7)

Fluor-Fluor-Abstände

F2 - F31	2.741(11)
F2 - F5'	2.746(20)
F2 - F5	2.748(19)
F2 - F3	2.776(15)
F21 - F3	2.688(12)
F21 - F5	2.735(21)
F21 - F31	2.870(15)
F21 - F5'	2.804(19)
F3 - F5'	2.832(17)
F3 - F5	2.698(19)
F31 - F5'	2.809(19)
F31 - F5	2.703(16)
Mittel	2.763

Tab.3.8.:

Interatomare Abstände und Winkel in der Koordinationssphäre des Atoms M3



Abstand

M3 - F1	1.958(10)
M3 - F11	1.963(11)
M3 - F2	1.945(10)
M3 - F21	1.963(11)
M3 - F6'	1.958(22)
M3 - F6	1.932(22)
Mittel	1.953

Winkel

F6 - M3 - F2	89.4(5)
F6 - M3 - F1	89.1(5)
F6 - M3 - F11	88.1(5)
F6 - M3 - F21	87.5(5)
F2 - M3 - F1	91.0(4)
F2 - M3 - F6'	90.8(5)
F2 - M3 - F11	92.8(5)
F1 - M3 - F6'	90.9(5)
F1 - M3 - F21	92.1(4)
F6' - M3 - F11	91.9(5)
F6' - M3 - F21	92.3(5)
F11 - M3 - F21	84.0(4)
F1 - M3 - F11	175.2(5)
F2 - M3 - F21	175.6(6)
F6 - M3 - F6'	179.8(3)

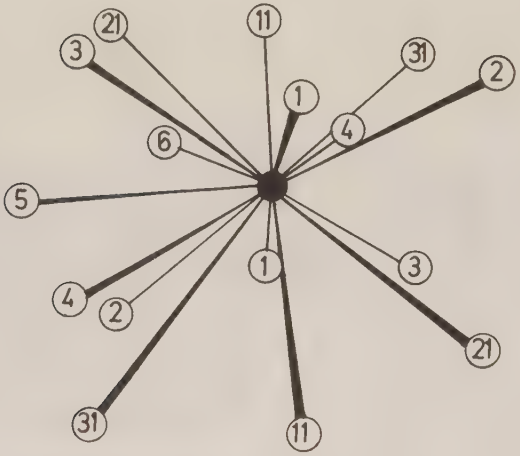
Fluor-Fluor-Abstände

F1 - F2	2.784(16)
F1 - F21	2.823(10)
F1 - F6'	2.790(20)
F1 - F6	2.729(17)
F11 - F2	2.831(10)
F11 - F21	2.627(18)
F11 - F6'	2.819(18)
F11 - F6	2.708(21)
F2 - F6'	2.780(20)
F2 - F6	2.726(17)
F21 - F6'	2.828(18)
F21 - F6	2.694(20)
Mittel	2.762

Tab.3.9.:

Koordinationssphäre des Cäsiums

Kation-Anion-Abstände



Abstand

Cs - F11	3.176(11)
Cs - F31	3.179(12)
Cs - F21	3.240(10)
Cs - F3	3.263(12)
Cs - F1	3.263(9)
Cs - F6	3.272(6)
Cs - F5	3.273(10)
Cs - F3	3.307(12)
Cs - F11	3.308(12)
Cs - F2	3.310(10)
Cs - F21	3.335(11)
Cs - F1	3.456(10)
Cs - F31	3.465(13)
Cs - F2	3.481(11)
Cs - F4	3.734(12)
Cs - F4	3.752(11)
Mittel	3.363

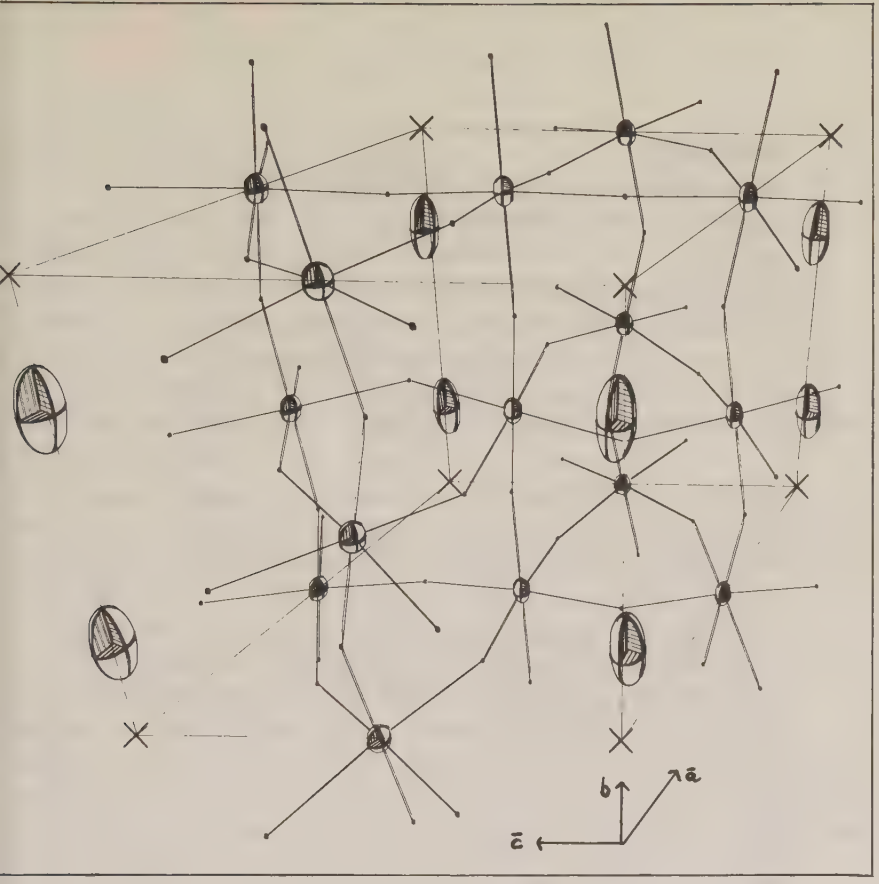


Abb. 3.2: Elementarzelle des $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

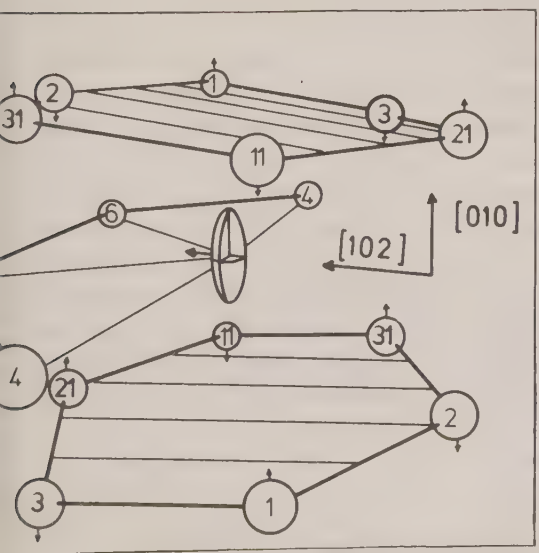


Abb. 3.3:
Perspektivische Darstellung der Cs-Koordination (Das Cs-Atom ist in Form seines Schwingungsellipsoids (90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) wiedergegeben. Der Pfeil gibt die Auslenkung von der Lage auf der Zellkante in Richtung [102] an. Gegen diese Richtung sind die Ebenen des unteren und oberen Anionensechsecks um je 6.9° geneigt).

Tab.3.10.:

Ebenengleichungen und Abstansrechnungen für die Cäsium-Koordination

Ebenengleichung: $Ax + By + Cz + D = 0$

	Ebene in der Schichthöhe		
	$y \approx 1/2$	$y \approx 0$	$y \approx 1/4$
A	-0.005	-0.005	0.016
B	7.563	-7.563	7.636
C	0.775	0.775	0.017
D	-0.058	3.840	-1.927

Abstände zur besten Ebene '6 F in $y \approx 0$'

Ion	Abstand
F11	-0.0839
F31	0.1060
F21	0.0330
F2	-0.0792
F3	-0.0066
F1	0.0307

(Abstände relativ zu Cäsium)

Abstände zur besten Ebene '6 F in $y \approx 1/2$'

Ion	Abstand
F1	-0.0307
F3	0.0066
F2	0.0792
F21	-0.0330
F31	-0.1060
F11	0.0839

Abstände zur besten Ebene 'Cs-4F in $y \approx 1/4$'

Ion	Abstand
F6	-0.0182
F5	0.0181
F4	-0.0080
F4	0.0080
Cs	-0.0126

3.3.4 Beschreibung der Struktur

In der Struktur der Fluorbronze $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ wird das Bauprinzip der hexagonalen Wolframbronzen (85,89) beibehalten. Wie bei diesen liegen dreidimensional über Ecken verknüpfte Oktaeder vor, die in der a-c-Ebene des monoklinen Gitters ein Netz aus drei- und sechsgliedrigen Ringen bilden. Auch die kleinste räumliche Baueinheit - sechs zu einem geringfügig verzerrten trigonalen Prisma verbundene Oktaeder - bleibt erhalten.

Als wesentlicher Unterschied zu den Angaben Magnelis (89) besteht in den Fluorbronzen eine Kippung der MF_6-Oktaeder. Dadurch werden zum einen die Oktaederverknüpfungen in den Schichten stärker gewinkelt als dem Idealwert von 150° entspricht und zum anderen weisen nun auch die die Schichten verknüpfenden M-F-M-Brücken in Richtung der monoklinen b-Achse deutlich kleinere als 180°-Winkel auf. Diese Winkelung der die Schichten verknüpfenden Brücken machen die Fluorbronzen den Strukturen der Pyrochlore (10), der Weberite (60,116) und des Na_2MnFeF_7-Typs (118,119) ähnlicher, als es aus der ideal hexagonalen Atomanordnung abzuleiten ist.

Eine derartige Winkelung der Oktaederverknüpfung entlang der hexagonalen c-Achse wird allerdings auch in der Neubestimmung der $Rb_{0.3}WO_3$-Struktur von Labbe et al. (85) gefunden (W-O-W ≈ 170°) (15). Die dazu erforderliche Auslenkung der Anionen O2 (s. Tab. 2.4) von der Verbindungslinie der Kationen verschiedener Schichten wird mit der hexagonalen Symmetrie der Raumgruppe $P6_3/mcm$ dadurch vereinbar, daß statt der fixierten Punktlage 6f die Lage 12k im Sinne einer Fehlordnung halbbesetzt wird. Die Autoren (85) diskutieren auch das damit unter Beibehaltung der beobachteten Höhenfixierung der übrigen Anionen O1 in der Schicht der Wolframatome - auftretende Problem starker Oktaederverzerrungen, das nur unter Vergrößerung der hexagonalen Zelle oder Übergang zu monokliner Symmetrie zu umgehen ist. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß auch

die hexagonalen Wolframbronzen tatsächlich die bei $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ gefundene monokline Struktur besitzen. Möglicherweise haben bisher nur das ungünstigere Streuverhältnis W/O und/oder Verzwillingung die Beobachtung der geringen Abweichung der hexagonalen Pseudosymmetrie verhindert.

4. Spektroskopische Untersuchungen

4.1 Ligandenfeldspektren

4.1.1 Ti(III)-Verbindungen

Der fünffach bahnentartete ^2D-Term des freien Ti^{3+}-Ions spaltet im Oktaederfeld auf in einen $^2T_{2g}$-Grundzustand und einen angeregten ^2E_g-Zustand. Entsprechend dem Theorem von Jahn und Teller (73) muß ein einfach bahnentarteter Term Grundzustand sein, was durch eine Oktaederverzerrung erreicht werden kann. Im einfachen Fall resultieren Stauchungen mit D_{4h}- oder D_{3d}-Symmetrie. Abb. 4.1 zeigt die Art der Aufspaltung in Abhängigkeit von der Symmetrie des Kristallfeldes.

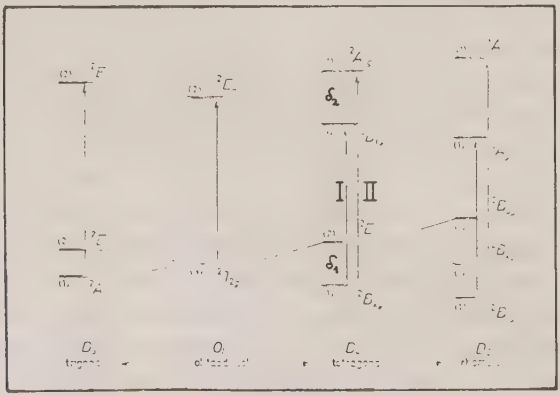


Abb.4.1: Aufspaltung des ^2D-Zustandes des Ti^{3+} in Feldern verschiedener Symmetrie (schematisch) (103). Die mit I und II bezeichneten Übergänge beziehen sich auf die gemessenen Banden

Wie Abb. 4.1 zeigt, wird der $^2T_{2g}$-Grundzustand sowohl bei tetragonaler als auch bei trigonaler Verzerrung um δ_1 aufgespalten. Der angeregte Zustand wird jedoch nur bei D_{4h}-Symmetrie um δ_2 aufgespalten. Es ist zu erwarten, daß $\delta_2 > \delta_1$, da - im Bild der MO-Theorie - der $^2T_{2g}$-Zustand ein σ-nichtbindender, der angeregte ^2E_g-Zustand dagegen ein stark σ-antibindender ist. Die Größe von δ_2 ist aus Lichtabsorptionsmessungen zu erhalten. Informationen über die Aufspaltung des Grundzustandes δ_1 sind aus den Messungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu gewinnen. Darauf wird im Abschnitt über magn. Messungen (Kap. 5) eingegangen.

In den Abb. 4.2 und 4.3 sind die Reflexionsspektren der hier dargestellten Ti(III)-Fluorverbindungen zusammengestellt. Sie wurden - wie alle in dieser Arbeit angefertigten Ligandenfeldspektren - auf einem selbstregistrierenden Zeiss-Spektralphotometer DMR 21 aufgenommen. In Tab. 4.1 sind die Bandenlagen und die daraus als Differenz (δ_2) bzw. Mittelwert (Δ) ermittelten Ligandenfeldparameter zusammengestellt. Die Interpretation der Spektren ist unter Annahme tetragonaler Symmetrie möglich. Die beiden Banden entsprechen den beiden zu erwartenden Dublett-Dublett-Übergängen.

Da sich beim kubischen Elpasolith K_2NaTiF_6, dessen Bandenlagen gut mit Literaturdaten (123) übereinstimmen, die spektroskopisch nachgewiesene Stauchung der TiF_6-Oktaeder nicht auf die unveränderte kubische Kristallstruktur auswirkt, ist hier anzunehmen, daß entweder ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt vorliegt oder eine Fehlordnung statisch verzerrter Oktaeder (29,51,123). Dies gilt auch für die anderen in der Literatur beschriebenen kubischen Ti(III)-Elpasolithe (Tab. 4.1).

Gegenüber diesen kubischen Verbindungen mit isolierten Oktaedern ist die Bande I der Fluorbronzen und der $ATiF_4$-Verbindungen deutlich ins Rote, die wegen ihrer Breite allerdings ungenau zu lokalisierende Bande II stark

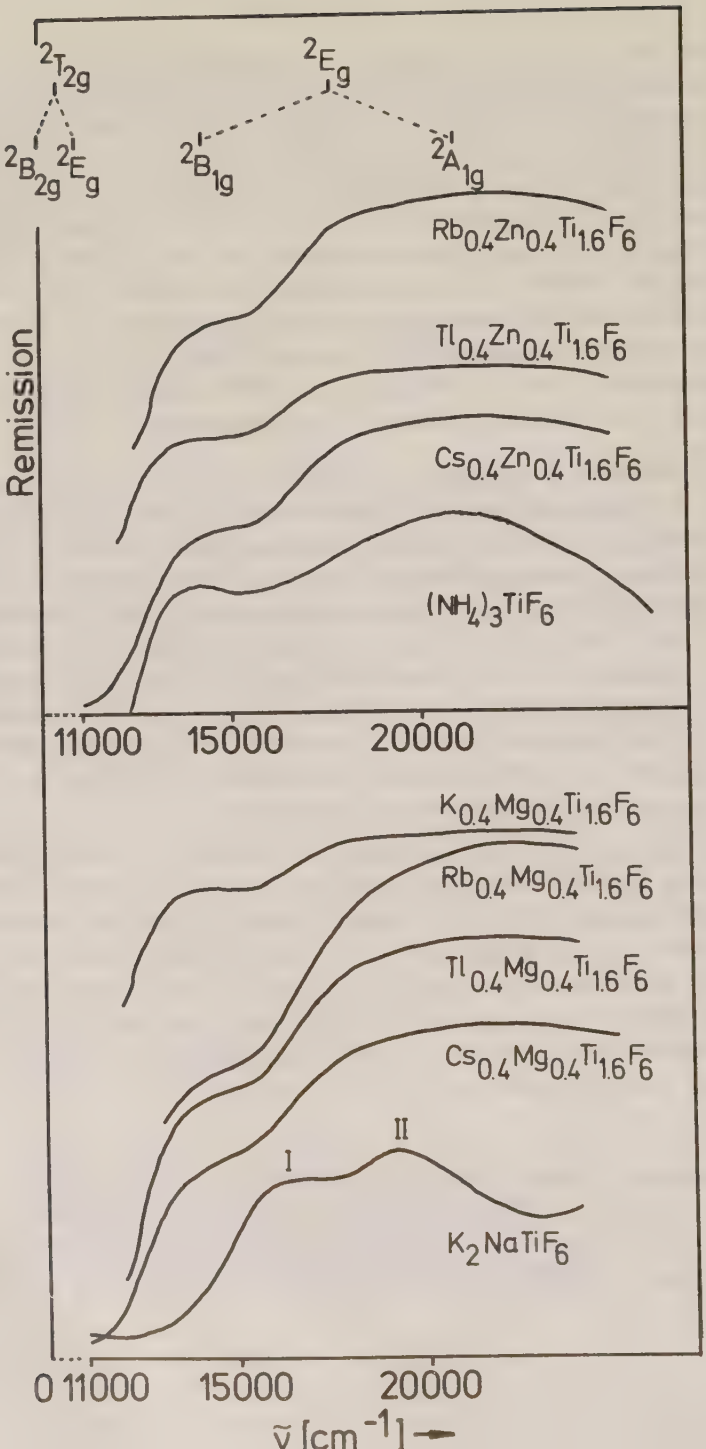


Abb.4.3: Ligandenfeldspektren der Ti(III)-Fluorbronzen und der Ti(III)-Vergleichsverbindungen

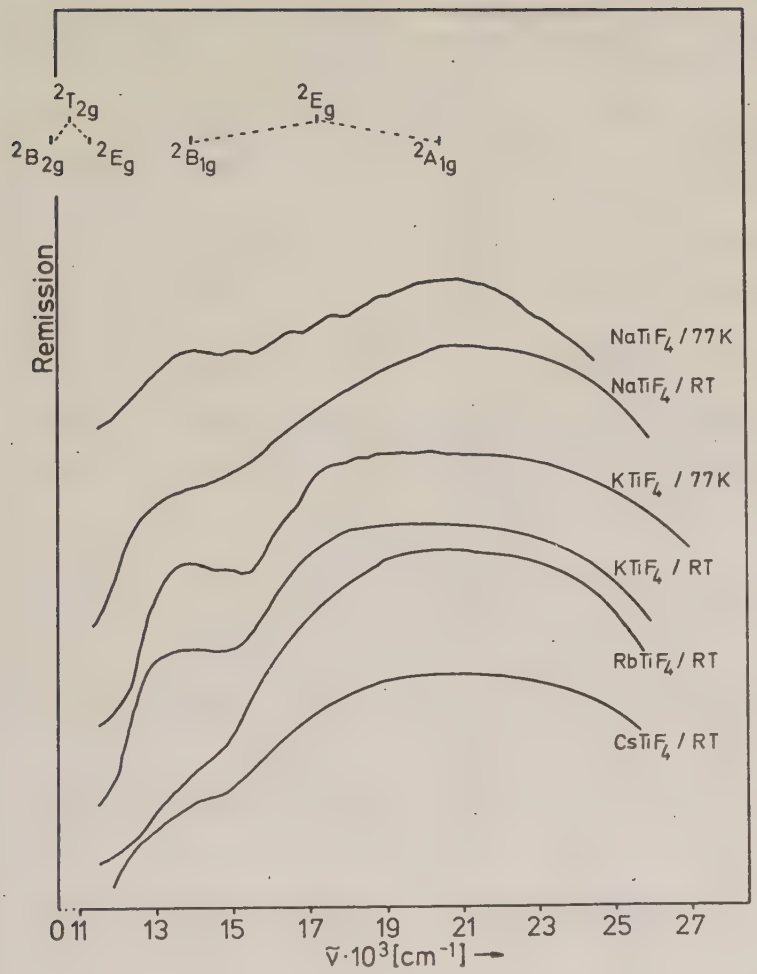


Abb.4.3: Ligandenfeldspektren der $ATiF_4$-Verbindungen

Tab.4.1.:
Bandenlagen und Ligandenfeldparameter der Ti(III)-Fluorverbindung

Verbindung	Bandenlagen/cm^{-1} I	II	δ_2 /cm^{-1}	Δ/cm^{-1}	$\Delta - 2/3\delta_1$ /cm^{-1}
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	15000	~21500 (breit)	6500	18200	17550
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	15000	~22000 (breit)	7000	18500	17850
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	15000	~22000 (breit)	7000	18500	17850
$K_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	14500	~22000 (breit)	7500	18200	17550
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	15000	~21500 (breit)	6500	18200	17550
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	14500	~21500 (breit)	7000	18000	17350
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	14500	~22000 (breit)	7500	18200	17550
$CsTiF_4$	14200	~20200 (breit)	6000	17200	16600
$RbTiF_4$	14000 (sh)	~21000 (breit)	7000	17500	16900
$KTiF_4$ (RT)	13800	~21000	7200	17400	16800
(77K)	13800	~21000 (breit)			
$NaTiF_4$ (RT)	14000	21000	7000	17500	16900
(77K)	14000	21000			
$(NH_4)_3TiF_6$	14400	20700	6300	17600	17000
K_2NaTiF_6 (62)	16400	19300	2900	17800	17600
K_2NaTiF_6 (123)	16260	19050	2790	17660	
Rb_2KTiF_6 (123)	15870	18690	2820	17280	
Cs_2KTiF_6 (123)	15620	18520	2900	17070	
$(NH_4)_3TiF_6$ (103)	15030	19240	4210	17140	
$CsTiF_4$ (82)	14200	20200	6000	17200	
$RbTiF_4$ (82)	14000	21000	7000	17500	

ins Blaue verschoben. Daraus errechnet sich eine ca. zweieinhalbfache Aufspaltung des angeregten Zustandes gegenüber K_2NaTiF_6. Mit 6000 - 7000 cm^{-1} liegt diese Aufspaltung für die Fluorbronzen in ähnlicher Größenordnung wie für die $ATiF_4$-Verbindungen. Wie schon in Kap. 2.2.1 diskutiert, sind diese vermutlich mit $CsFeF_4$ ($CsTiF_4$) bzw. $KFeF_4$ ($KTiF_4$, $RbTiF_4$) isotyp. Für die genannten Eisenverbindungen ist röntgenographisch eine starke tetragonale Stauchung nachgewiesen. Ähnlich ausgeprägt statisch verzerrt wie für diese $ATiF_4$-Verbindung anzunehmen ist, dürften nach diesen spektroskopischen Befunden auch die TiF_6-Oktaeder in den Fluorbronzen sein. Sowohl in den Fluorbronzen als auch in den $ATiF_4$-Verbindungen nimmt die Aufspaltung δ_2 mit kleiner werdendem Alkaliatom zu, was auf zunehmende Verzerrung der TiF_6-Oktaeder hindeutet. Dabei fügt sich $NaTiF_4$ trotz seiner unterschiedlichen Struktur (97) gut ein. Dies läßt auf ähnliche Verzerrungsverhältnisse (s. S. 21) in den TiF_6-Oktaedern der übrigen Verbindungen schließen. Eine vergleichbar große Aufspaltung des angeregten Zustandes δ_2 wird auch für den nichtkubischen Kryolith $(NH_4)_3TiF_6$ gefunden (Tab. 4.1). Unser Wert δ_2 = 6300 cm^{-1} ist dabei etwas größer, als für diese Verbindung in der Literatur berichtet (103). Da im $(NH_4)_3TiF_6$ wie in den Elpasolithen isolierte Oktaeder vorliegen, bietet sich diese Verbindung als wechselwirkungsfreie Bezugssubstanz für die magnetischen Messungen an den Fluor bronzen und den $ATiF_4$-Verbindungen an (vgl. Kap. 5).

Der Ligandenfeldstärkeparamter Δ = 10Dq ergibt sich als Mittelwert der beiden Hauptbanden. Mit $\Delta \geq 18000 cm^{-1}$ liegt er für die Fluorbronzen höher als für die kubischen Elpasolithe ($\approx$17 500 cm^{-1}). Hierbei hat man jedoch die Aufspaltung δ_1 des $^2T_{2g}$-Grundterms zu berücksichtigen. Diese wird für die Fluorbronzen und den Kryolith $(NH_4)_3TiF_6$ zu $\approx$ 970 cm^{-1} bzw. 900 cm^{-1} (siehe Kap. 5), für den Elpasolith K_2NaTiF_6 zu $\approx$ 300 cm^{-1} gefunden (62).

Nimmt man an, daß wegen der ähnlichen Aufspaltungsverhältnisse des angeregten Zustandes der Wert von $\delta_1 \approx 900\ cm^{-1}$ auch für den Grundzustand der $ATiF_4$-Verbindungen gilt, so kann die Ligandenfeldstärke der Verbindungen entsprechend dem Schwerpunktsatz neu berechnet werden (Tab. 4.1). Auf diese Weise kommt man für die Fluorbronzen zu ähnlich großen und für die $ATiF_4$-Verbindungen zu nur wenig kleineren Δ-Werten wie für die Elpasolithe.

4.1.2 V(III)-Fluorverbindungen

d^2-Ionen wie V^{3+} besitzen im Oktaederfeld einen Jahn-Teller-instabilen $^3T_{1g}$-Grundzustand. Dadurch wird eine axiale Deformationskomponente erzeugt, die eine Symmetrieerniedrigung der VX_6-Oktaeder bewirkt. In kubischen Gittern ist diese Komponente jedoch nicht sehr groß, so daß im allgemeinen keine Aufspaltung der Ligandenfeldbanden beobachtet wird.

4.1.2.1 Oktaedrische Ligandenfelder

Nach Tanabe und Sugano (112) erhält man für V^{3+}-Ionen in oktaedrischer Koordination mit C/B = 3.7 und Δ/B = 20 folgendes Termschema:

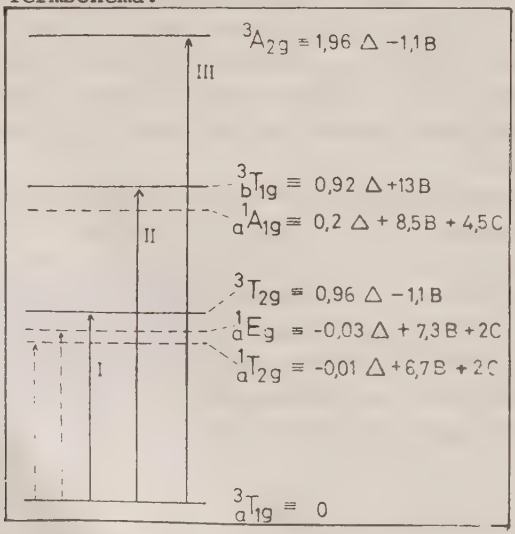


Abb.4.4: Termschema für V^{3+} in oktaedrischer Koordination(82)

Aus den ersten beiden Hauptbanden läßt sich die Ligandenfeldstärke ermitteln, wenn die Beziehung

$$\Delta = 1/2\,[(2I - II) \pm (-I^2 + II^2 + I \cdot II)^{1/2}] \quad (81)$$

zugrunde gelegt wird. Die B-Werte müssen differenziert werden, da die Elektronenkonfigurationen $t_{2g}^2(B_{55})$, $t_{2g}^1 e_g^1$ (B_{35}) und $e_g^2(B_{33})$ einen unterschiedlichen nephelauxetischen Effekt zur Folge haben können. Für die Fluoroverbindungen kann man B_{35} mit der Gleichung

$$B_{35} = (II - 2I + \Delta)/15 \quad (81)$$

berechnen.

Das Remissionsspektrum des kubischen Elpasoliths Cs_2RbVF_6 bei RT zeigt erwartungsgemäß keine Aufspaltung der beiden Hauptbanden (Abb. 4.5). Die Ligandenfeldparameter lassen sich somit näherungsweise mit den angegebenen Termgleichungen kubischer Symmetrie ermitteln. Die Werte für Δ und B_{35} liegen im Bereich der für ähnliche Verbindungen (Tab. 4.2 S. 65) angegebenen Parameter. Mit ihnen läßt sich für die Bande III eine Lage oberhalb 30 000 cm^{-1} berechnen, jenseits des gemessenen Bereichs im UV.

Im Gegensatz dazu zeigen die Ligandenfeldspektren der Verbindungen $A_{0.4}(Mg,Zn)_{0.4}V_{1.6}F_6$ (A = Cs, Tl, Rb, K) bei Raumtemperatur (Abb. 4.5) eine starke Verbreiterung und die Andeutung einer Aufspaltung der Bande II in Komponenten II_1 und II_2. Da Entsprechendes für die Bande I nicht beobachtet wird, ist dies einer Aufspaltung des angeregten $^3T_{1g}$-Terms zuzuschreiben, während der $^3T_{2g}$-Zustand sowie der Grundterm $^3T_{1g}$ nicht aufgespalten erscheinen. Damit liegen Hinweise auf gegenüber der kubischen Verbindung Cs_2RbVF_6 stärker verzerrte VF_6-Oktaeder vor. Die Verzerrung könnte sowohl trigonal als auch tetragonal sein.

4.1.2.2 Tetragonale Verzerrung

Eine Verzerrung der Oktaeder entlang einer vierzähligen Achse spaltet die kubischen Terme wie in Abb. 4.6 dargestellt auf (S.66).

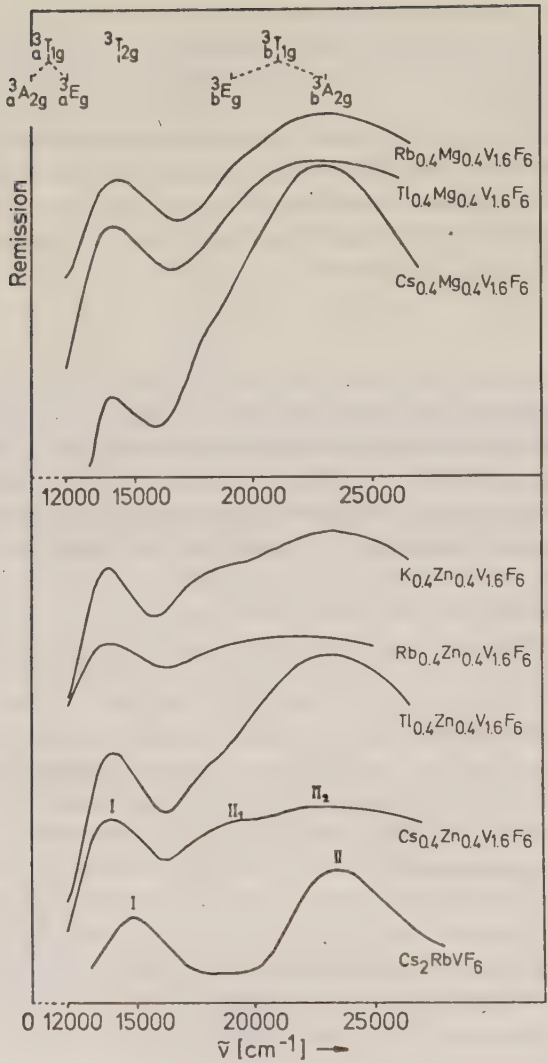


Abb.4.5: Ligandenfeldspektren der V(III)-Fluorbronzen und des Elpasolith Cs_2RbVF_6

Tab.4.2.:

Bandenlagen und Ligandenfeldparameter einiger kubischer V(III)-Fluorverbindungen

Verbindung	Bandenlagen/cm^{-1} I	II	Ligandenfeldp./cm^{-1} Δ	B_{35}
Cs_2RbVF_6	14900	23500	16200	660
Cs_2KVF_6 (71)	14800	23200	16070	645
Rb_2NaVF_6 (82)	14800	23200		
$(NH_4)_3VF_6$ (17)	14800	23000	15850	
$(NH_4)_3VF_6$ (87)	14830	23260	16080	652

Tab.4.3.:

Bandenlagen und Aufspaltungen der V(III)-Fluorbronzen

Verbindung	Bandenlagen/cm^{-1} I	II_1	II_2	Aufspaltung/cm^{-1} (II_2-II_1)
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$	14000	18700 (sh)	23000 (breit)	4300
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$	14000	18600 (sh)	23200	4600
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$	13800	18500 (sh)	22500 (breit)	4000
$K_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$	13800	18500	23200	4700
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$	14000	18600 (sh)	23000	4400
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$	14100		23000 (breit)	
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$	14300	18500 (sh)	23000	4500

Tab.4.4.:

Bandenlagen und Aufspaltungen einiger AVF_4-Verbindungen (82)

	Bandenlagen/cm^{-1} I_1	I_2	II_1	II_2	Aufspaltung/cm^{-1} (I_2-I_1)	(II_2-II_1)
KVF_4	13400	15500	19800	25300	2100	5500
$RbVF_4$	13400	15600	20200 (sh)	25500	2200	5300
$CsVF_4$	~13900	~14800	19500	24900	~900	5400

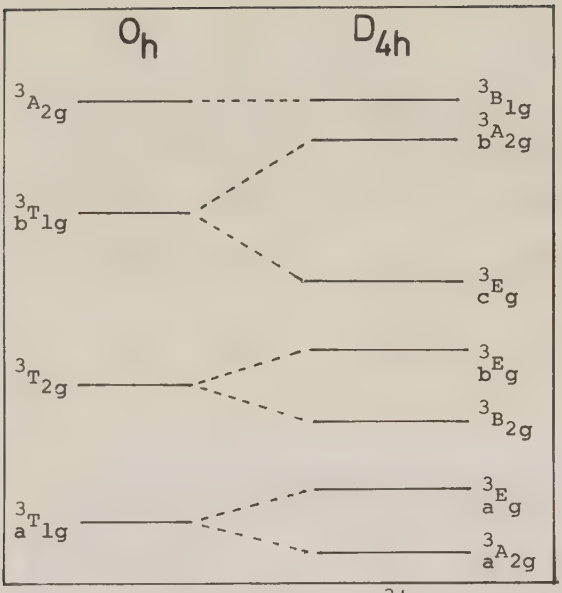


Abb. 4.6: Termschema des V^{3+}-Ions in tetragonaler Symmetrie (82)

Das qualitative Termschema der Triplett-Terme ist für vergleichsweise geringe tetragonale Weitung dargestellt. Auf Grund des Jahn-Teller-Theorems spaltet der $^3a^T_{1g}$-Term in einen ^3E_g- und einen $^3A_{2g}$-Term auf, wobei der $^3A_{2g}$-Term als einfach bahnentarteter Term Grundzustand sein muß.

4.1.2.3 Trigonale Verzerrung

Die trigonale Verzerrung eines Oktaeders erfolgt entlang einer dreizähligen Achse. Das Jahn-Teller-Theorem erfordert einen einfach bahnentarteten Grundterm; diese Bedingung ist nur bei einer trigonalen Weitung der Oktaeder zu erfüllen. In Abb. 4.7 ist das qualitative Termschema für diesen Fall dargestellt.

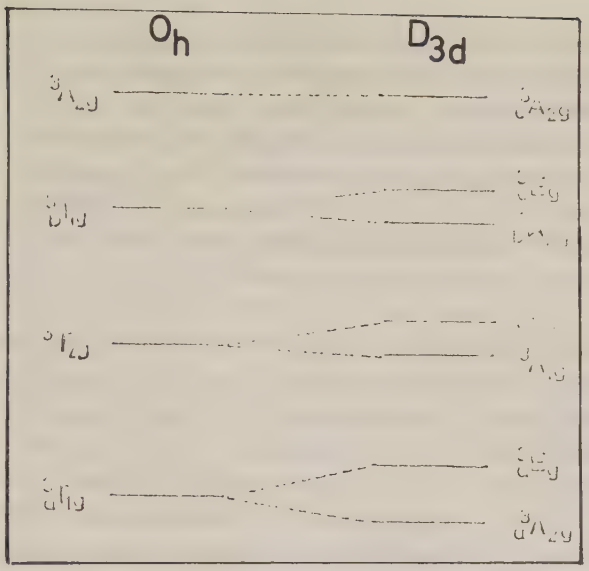


Abb.4.7: Termschema des V^{3+}-Ions für trigonale Verzerrung (82)

Wegen der qualitativen Analogie der Termaufspaltung für tetragonale und trigonale Weitung der Oktaeder ist aus den Ligandenfeldspektren (Abb. 4.5) nicht abzuleiten, welche Symmetrie bei den V(III)-Fluorbronzen realisiert ist. Ein Vergleich der Bandenlagen der Fluorbronzen (Tab. 4.3) mit aus der Literatur (82) entnommenen Daten für die AVF_4-Verbindungen (A = Cs, Rb, K) (Tab. 4.4) zeigt, daß die der Aufspaltung des $^3T_{1g}$-Terms zugeordnete Bandendifferenz II_2-II_1 bei den Fluorbronzen nur wenig geringer ist als bei den AVF_4-Verbindungen, bei denen im Gegensatz zu den Bronzen auch eine kleinere Aufspaltung I_2-I_1 der Bande I angedeutet ist, die einer Aufspaltung des $^3T_{2g}$-Terms entsprechen würde.

Die AVF_4-Verbindungen kristallisieren analoge den entsprechenden $AFeF_4$-Verbindungen (8,13). Es liegen zweidimensional über Ecken verknüpfte, gewellte Schichten aus VF_6-Oktaedern vor, die vermutlich wie im K(Cs)FeF_4 tetragonal gestauchte Einzeloktaeder enthalten. Ob daraus

angesichts der Unterschiede in den Spektren auf eine wesentlich andere, z. B. trigonale Oktaederverzerrung in den Bronzen geschlossen werden kann, erscheint nicht zuletzt wegen der schlechten Qualität und der unsicheren Zuordnung der Spektren fraglich. Lediglich die Tatsache, daß sowohl in den AVF_4- als auch in den $A_{0.4}M^{II}_{0.4}V^{III}_{1.6}F_6$-Verbindungen verzerrte Oktaeder vorliegen, kann wohl als durch die Spektren belegt angesehen werden.

4.1.3 Co(III)-Verbindungen

Während alle bekannten Co(III)-Komplexe vom low-spin-Typ sind, zeigt die $[CoF_6]^{3-}$-Koordination "high-spin"-Verhalten. Der Grundzustand ^5D des freien Co^{3+}-Ions spaltet im Oktaederfeld auf in einen dreifach bahnentarteten $^5T_{2g}$-Grundzustand ($t_{2g}^4 e_g^2$) und einen zweifach bahnentarteten angeregten Zustand ^5E_g ($t_{2g}^3 e_g^3$). Der $^5T_{2g}$-Grundzustand ist Jahn-Teller-instabil und spaltet im Falle einer tetragonalen Feldkomponente in einen ^5E_g- sowie einen $^5B_{2g}$-Term auf. Entsprechend dem Theorem von Jahn und Teller (73) muß der einfach entartete Term Grundterm sein, so daß high-spin-Co-III-Komplexe wie die des Ti(III) gestauchte Einzeloktaeder enthalten sollten (Abb. 4.8.).

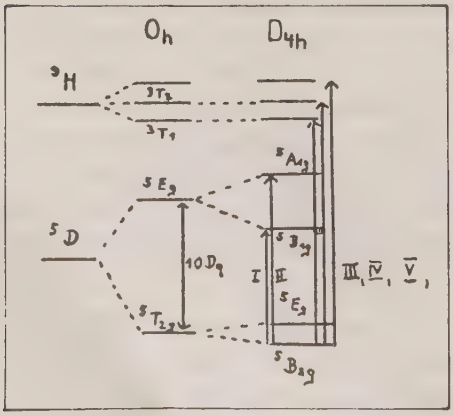


Abb.4.8: Termschema des Co^{3+}-Ions bei axialer Verzerrung.
Die eingezeichneten Übergänge beziehen sich auf die gemessenen Banden.

Da die Aufspaltung δ_1 des σ-nichtbindenden Grundzustandes klein ist im Vergleich zu der (δ_2) des ^5E_g-Zustandes, sind entsprechend Abb. 4.8 zwei Quintett-Quintett-Übergänge I und II zu erwarten. Daneben sind noch spinverbotene Übergänge denkbar, die in Abb. 4.8 miteingezeichnet sind (III-V).
In der Abb. 4.9 sind die Ligandenfeldspektren der kubischen Pyrochlore $CsMgCoF_6$, $CsZnCoF_6$, $CsLi_{0.5}Co_{1.5}F_6$ und der Fluorbronzen $A_{0.4}Zn_{0.4}Co_{1.6}F_6$ (A = Cs, Rb) bzw. $K_{0.5}Zn_{0.5}Co_{1.5}F_6$ zusammengestellt. Da die Spektren der Fluorbronzen nur sehr schlecht aufgelöst sind, wurden nur diejenigen der Zn-Verbindungen ausgewertet. Die Abb. 4.10 zeigt die Ligandenfeldspektren der $ACoF_4$-Verbindungen. Legt man die in Abb. 4.8 vorgeschlagene Zuordnung zugrunde, ergeben sich die Bandenlagen der Tab.4.5, S.72.

Die zwei breiten Banden um 11000 und 17500 cm^{-1} sind den erwähnten Quintett-Quintett-Übergängen zuzuordnen. In Tab. 4.5 sind zum Vergleich noch die Banden dreier weiterer Co(III)-Fluorverbindungen aufgeführt. Gegenüber dem kubischen Elpasolith K_2NaCoF_6 (31) ist die Bande I bei allen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen leicht zu niedrigeren Wellenzahlen, Bande II stark zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Dadurch vergrößert sich die Aufspaltung δ_2 des angeregten ^5E_g-Zustandes drastisch. Mit $\delta_2 \approx 7000$ cm^{-1} ist sie in den Fluorbronzen nur wenig kleiner als in den Verbindungen $ACoF_4$. Da in diesen wahrscheinlich Schichtstrukturen vorliegen, erscheint hier eine statische tetragonale Stauchung gut möglich.

Eine vergleichbar große Aufspaltung des angeregten Zustandes zeigt die Verbindung $Ba_3(CoF_6)_2$, für die die Autoren (31) ebenfalls eine statische tetragonale Verzerrung diskutieren. Ähnlich statisch verzerrte CoF_6-Oktaeder dürften nach diesen Befunden auch für die Co(III)-Fluorbronzen anzunehmen sein. Für die $ACoF_4$-Verbindungen ist die Aufspaltung δ_2 beim $KCoF_4$ am größten, für das nach den röntgenographischen und magnetischen (siehe Kap. 5) Befunden eine dem $KFeF_4$-analoge

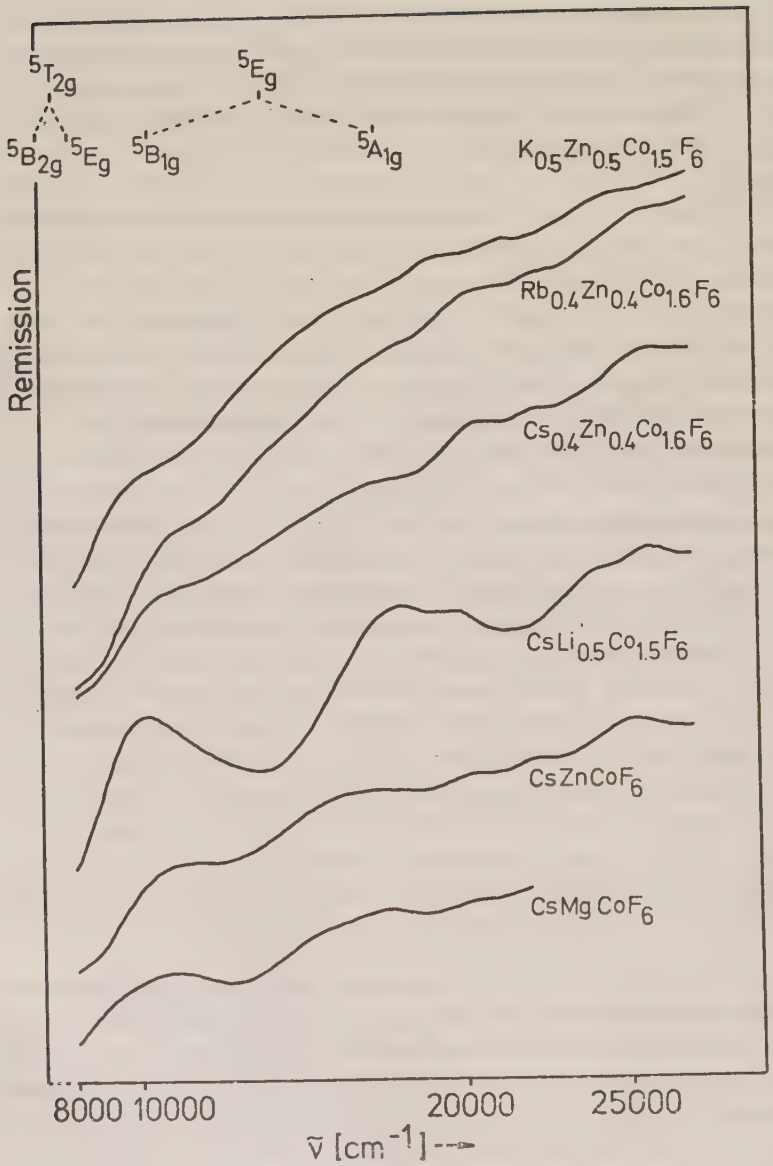


Abb.4.9: Ligandenfeldspektren einiger Co(III)-Pyrochlore und Fluorbronzen

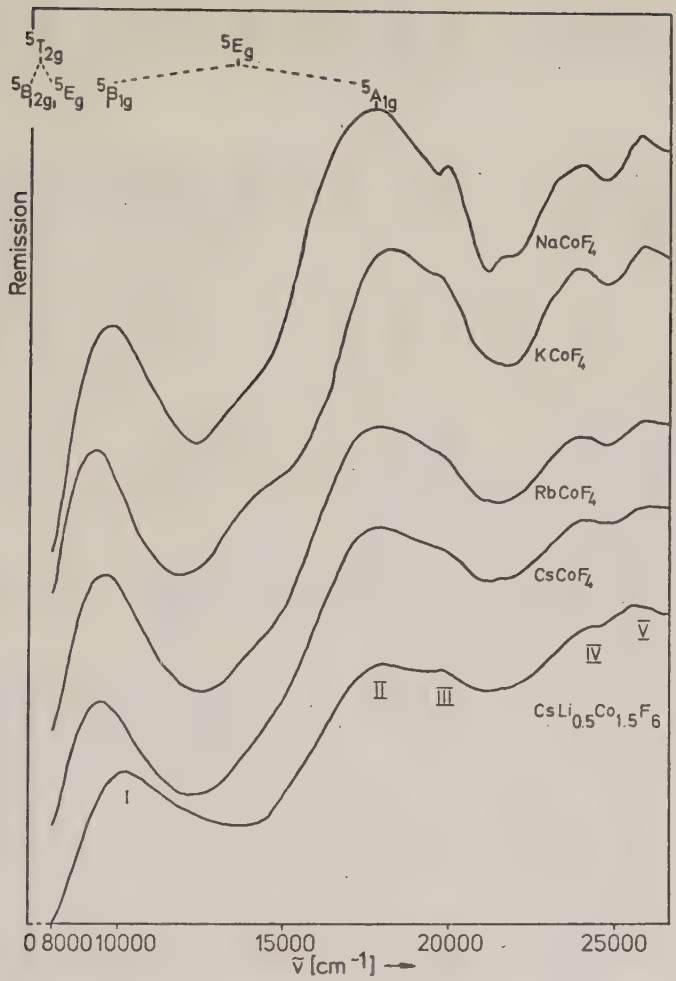


Abb.4.10: Ligandenfeldspektren der $ACoF_4$-Verbindungen und des Pyrochlors $CsLi_{0.5}Co_{1.5}F_6$

Tab.4.5.:

Verbindung	Bandenlagen/cm^{-1} I	II	III	IV	V	δ_2/cm^{-1}	Δ/cm^{-1}	Δ-2/3δ_1/cm^{-1}
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Co_{1.6}F_6$	~11200	~18000 (breit)	20500	22300 (geringe Intens.)	25600	6800	14600	13500
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Co_{1.6}F_6$	~11000 (sh)	~18000 (breit)	20500	22400 (geringe Intens.)	25600	7000	14500	13400
$K_{0.8}Zn_{0.5}Co_{1.5}F_6$	~10500	~17500 (breit)	20000	21500 (geringe Intens.)	25000	7000	14000	12900
$CsLi_{0.5}Co_{1.5}F_6$ (62)	10300	18000	19800	24200	25700	7700	14200	13100
$CsZnCoF_6$ (62)	~11500 (breit)	~17200 (breit)	20200	22000 (geringe Intens.)	25000	5700	14300	13200
$CsMgCoF_6$ (62)	~11000 (breit)	~17500 (breit)				6500	14200	13100
$CsCoF_4$	9400	17700	19800	24000	25900	8300	13600	12500
$RbCoF_4$	9500	17700	19800	24000	25800	8200	13600	12500
$KCoF_4$	9300	18200	19800	24000	25800	8900	13800	12700
$NaCoF_4$	9700	17800	20000	24000	25800	8100	13000	12000
K_2NaCoF_6 (31)	11800	14400	19200			2600	13100	12800
Cs_2NaCoF_6 (58)	12000	14600	19200	22100		2600	13300	13000
$Ba_3(CoF_6)_2$ (31)	10200	16700				6500	14200	13100

Struktur anzunehmen ist. Für $NaCoF_4$ ist δ_2 - wie auch bei der entsprechenden Ti-Verbindung $NaTiF_4$, mit der es wahrscheinlich isostrukturell ist (s. S. 21) - etwas geringer und entspricht etwa der Aufspaltung bei der Cs- und Rb-Verbindung.

Für den kubischen Pyrochlor $CsLi_{0.5}Co_{1.5}F_6$ ist die Aufspaltung δ_2 noch etwas größer als für die Fluorbronzen, für die kubischen Pyrochlore $Cs(Mg,Zn)CoF_6$ dagegen etwas kleiner. Da die kubische Symmetrie dieser Pyrochlore gesichert scheint (74), ist hier statisch nur eine trigonale Oktaederverzerrung möglich. Die starke Aufspaltung δ_2 der Absorptionsbanden ist jedoch wohl - wie bei den anderen Verbindungen in Tab. 4.5 - nur durch einen tetragonalen, mithin wahrscheinlich dynamischen Jahn-Teller-Effekt zu erklären. Dies gilt auch für den kubischen Elpasolith. Entsprechend der Größe von δ_2 sollte diese pulsierende Verzerrung aber in den Pyrochloren deutlich größer sein als in den Elpasolithen. Für die Ligandenfeldparamter Δ der Fluorbronzen und Pyrochlore berechnen sich als Mittelwerte der beiden Hauptbanden Werte zwischen 14000 und 14600 cm^{-1}. Sie liegen damit um gut 1000 cm^{-1} höher als für die Elpasolithe. Die Δ -Werte der $ACoF_4$-Verbindungen liegen zwischen denjenigen für die Elpasolithe und für die Pyrochlore. Hierbei hat man jedoch analog dem d^1-Fall zu berücksichtigen, daß auch der $^5T_{2g}$-Grundterm beträchtlich aufgespalten ist. Diese Aufspaltung δ_1 wird für den kubischen Elpasolith Cs_2KCoF_6 aus magnetischen Messungen zu $\delta_1 \approx 560$ cm^{-1} abgeleitet (vgl. nächstes Kapitel). Da entsprechende Untersuchungen an den kubischen Elpasolithen Cs_2RbVF_6 und Rb_2NaVF_6 zeigen, daß ein Wechsel der Alkaliionen die Aufspaltung des Grundzustandes kaum verändert (s. S.103) ist eine ähnliche Aufspaltung δ_1 auch für K_2NaCoF_6 anzunehmen. Gilt das für die V(III)- und Ti(III)-Verbindungen gefundene Verhältnis $\delta_{1\,\text{Fluorobronzen}} \approx 3 \times \delta_{1\,\text{kub. Elpasolithe}}$ auch für die Co(III)-Verbindungen, so ist Δ um den Wert $2/3\delta_1 \approx 1100$ cm^{-1} zu korrigieren (Tab. 4.5).

Da die Aufspaltung δ_2 für die $ACoF_4$-Verbindungen nur geringfügig größer ist als für die Fluorbronzen, sollte dieser Wert auch zur Korrektur der Feldstärkeparameter dieser Verbindungen geeignet sein. Aus den auf diese Weise auf ihren Schwerpunkt korrigierten Termabständen erhält man für die Co(III)-Pyrochlore und -Fluorbronzen ähnlich große Ligandenfeldstärkeparameter Δ, wie für die entsprechend korrigierten Elpasolithe. Die Δ-Werte der $ACoF_4$-Verbindungen sind etwas kleiner. Dies entspricht dem Befund bei den entsprechenden Ti(III)-Fluorverbindungen.

Die bei höheren Wellenzahlen beobachteten weiteren Banden sind wahrscheinlich spinverbotenen Quintett-Triplett-Übergängen zuzuordnen. Sie wurden bei den anderen Verbindungen der Tab. 4.5 teilweise ebenfalls beobachtet und darum auch schon in Abb. 4.8 aufgeführt.

4.1.4 Cu(III)-Verbindungen

Auf Grund der erheblichen Instabilität von Cu(III)-Verbindungen gibt es von diesen nur wenige Ligandenfeldspektren. Die Hexafluorocuprate(III) gehören zu den wenigen gut gesicherten Beispielen. Das CuF_6^{3-}-Anion wurde erstmals von Klemm und Huss (77) als K_3CuF_6 (α-K_3FeF_6-Typ) erhalten. Später präparierten Hoppe und Homann (68) die kubischen Elpasolithe Cs_2KCuF_6, Cs_2RbCuF_6 und K_2NaCuF_6 (69), und kürzlich publizierte Hoppe und Paus (98) magnetische Daten für den modifizierten Pyrochlor $CsZnCuF_6$. Eine ligandenfeldspektroskopische Untersuchung publizierten Allen und Warren (2). Danach spaltet der ^3F-Term des freien Cu^{3+}-Ions (d^8) im oktaedrischen Ligandenfeld auf in einen $^3A_{2g}$-Grundterm und in die angeregten Terme $^3T_{2g}$ und $^3T_{1g}$. Übergänge zwischen diesen Niveaus beinhalten die Anregung eines Elektrons vom t_{2g}- in das e_g-Niveau. Weitere spin-verbotene Übergänge sind $^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ und $^1A_{1g}$. Abb. 4.11 zeigt das Aufspaltungsmuster für den oktaedrischen Komplex:

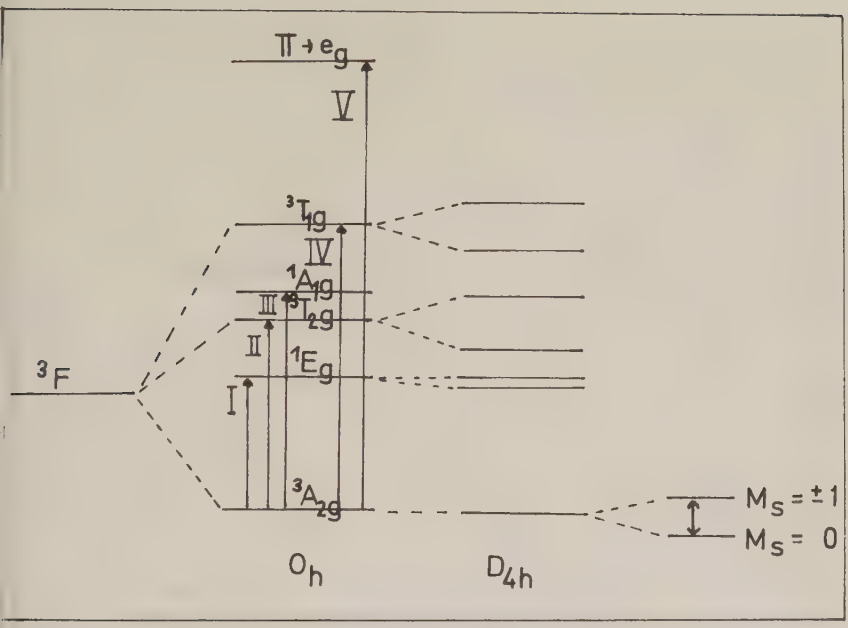


Abb.4.11: Termschema für das Cu^{3+}-Ion in oktaedrischer Koordination

In Abb. 4.12 sind die Ligandenfeldspektren einiger hier präparierte Cu(III)-Fluoride zusammengestellt. Da die Spektren der Pyrochlore und Bronzen nur schlecht aufgelöst sind, sind nur diejenigen der Zn-Verbindungen aufgeführt. Mit aufgenommen ist das Spektrum des erneut dargestellten Pyrochlors $CsNiGaF_6$ (24) mit dem isoelektrischen Ni^{2+}-Ion. Die in Tab. 4.6 aufgeführten Bandenlagen sind entsprechend Abb. 4.11 zugeordnet. Die zwei breiten und starken Banden bei 14500 und 21400 cm^{-1} im Spektrum des Elpasoliths Rb_2KCuF_6 geben den sichersten Anhaltspunkt für eine Zuordnung zu den erwähnten Triplett-Triplett-Übergängen. Die zwei spin-verbotenen Übergänge bei 10000 bzw. 16900 cm^{-1} sind daran zu erkennen, daß sie relativ schmal und intensitätsschwach sind. Das breite Maximum bei ≈ 29500 cm^{-1} dürfte

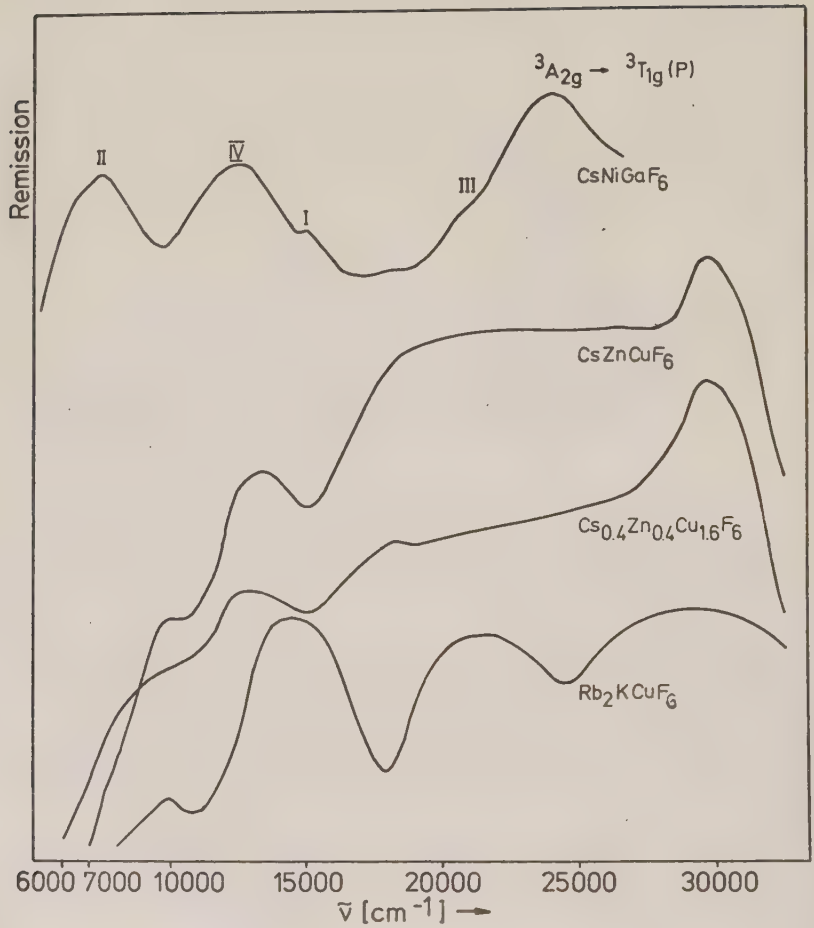


Abb.4.12: Ligandenfeldspektren einiger Cu(III)-Fluorverbindungen und des $CsNiGaF_6$

Tab.4.6.:

Bandenlagen einiger Cu(III)- und Ni(II)-Fluorverbindungen

Verbindung	Bandenlagen/cm^{-1} I	II	III	IV	V	Δ/cm^{-1}
Rb_2KCuF_6	10000	14500	16900	21400	29500 (breit)	14500
Cs_2KCuF_6 (2)	9600	14100	16400	20400	29500	14100
	'I'	'II'		'IV'	V	
$CsZnCuF_6$	10000	13500		20000 (breit)	29700	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{1.6}F_6$	9600 (sh)	13100		18500	29700	
	I	II	III	IV	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	Δ/cm^{-1}
$CsNiGaF_6$	15100	7500	21000	12600	24000	7500
$KNiF_3$ (17)	15300	7300	21000	12500	23700	7300

einem "charge-transfer"-Übergang zuzuordnen sein. Verglichen mit dem kubischen Elpasolith Cs_2KCuF_6 (2) sind alle Banden - bis auf den "charge-transfer"-Übergang, der für alle hier vermessenen Cu(III)-Fluoride relativ lagestabil ist - leicht zu höheren Wellenzahlen hin verschoben (Tab. 4.6). Die verglichen mit K_3NiF_6 (3) niedrigere Lage des "charge-transfer"-Überganges in den Cu(III)-Fluoriden ($\pi \rightarrow e_g$ für K_3NiF_6 : 32000cm^{-1} (3)) ist durch die abnehmende Stabilität des +3-Oxidationszustandes bedingt ($\pi \rightarrow e_g$ für Cs_2KAgF_6: 27500 cm^{-1} (3)).

Für den modifizierten Pyrochlor $CsZnCuF_6$ sind die beiden Triplett-Triplett-Übergänge gegenüber den kubischen Elpasolithen leicht, für die Fluorbronze $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{1.6}F_6$ etwas stärker zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Die Banden sind darüberhinaus breiter und weniger gut aufgelöst. Das gilt auch für den spin-verbotenen Übergang bei ca. 10000 cm^{-1}. Dies deutet möglicherweise darauf hin, daß durch ein axiales Feld die entarteten Niveaus weiter aufgespalten werden, wie es in Abb. 4.11 angedeutet ist. Solche axialen Komponenten mit erheblichen Beträgen wurden schon in den Pyrochloren und Fluorbronzen mit anderen M(III)-Kationen gefunden (s. Kap. 4.1.1-4.1.3). Allerdings ist an Hand dieser nur mangelhaft aufgelösten Spektren darüber nicht zu entscheiden. In Tab. 4.6 ist darum für die Pyrochlore und Fluorbronzen die Zuordnung der Abb. 4.11 mit Vorbehalt ('I,II'...) gewählt.

In Tab. 4.6 sind auch die Banden für das isoelektrische d^8-System des Ni^{2+} im Pyrochlor $CsNiGaF_6$ zugeordnet. Für NiX_6^{4-}-Systeme macht es oft Schwierigkeiten, den ^1E-Übergang zu lokalisieren (17), wenn er, wie es öfters der Fall ist, nahe bei dem $^3T_{1g}(P)$-Niveau liegt, mit dem er dann über Spin-Bahn-Kopplung wechselwirkt. Bei dem isoelektrischen Cu(III)-Komplex tritt diese Schwierigkeit wegen der größeren Dq-Werte des dreiwertigen Kations nicht auf. Die Triplett-Triplett-Übergänge sind im $CsNiGaF_6$ verglichen mit den Cu(III)-Verbindungen um fast die Hälfte zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Diese Abnahme der Energie der Übergänge ist konsistent mit der geringeren positiven Ladung am Metallion und dessen größerem Radius. Entsprechend ist auch der Ligandenfeldstärkeparamter annähernd halbiert. Das Maximum bei 24000 cm^{-1} ist dem Übergang $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ zuzuordnen. Die Bandenlagen und der Ligandenfeldstärkeparameter Δ stimmen annähernd mit den Werten für den ebenfalls eckenverknüpfte NiF_6-Oktaeder enthaltenden Perowskit $KNiF_3$ überein.

4.2 IR-Spektren

Starke Änderungen der M-F-Abstände, wie sie unter 2.2.1 und 2.2.2 für die $ATiF_4$- und $ACoF_4$-Verbindungen diskutiert wurden, bedingen auch eine Änderung der Kraftkonstanten der M-F-Schwingung und sollten sich daher in Verschiebungen der Banden im IR-Spektrum zu erkennen geben. Darum wurden die IR-Spektren dieser Verbindungen und zum Vergleich des kubischen Elpasoliths K_2NaTiF_6 im Bereich von 250 bis 1200 cm^{-1} aufgenommen (Nujol-Verreibung, Abb. 4.13 und 4.14). In Tab. 4.7 sind die Lagen der IR-Banden zusammengestellt (S.81).

Von Interesse sind hier v. a. die M-F-Valenz-Schwingungen, die im Bereich von etwa 500 cm^{-1} liegen. Beim Übergang von einem regulären Oktaeder mit O_h-Symmetrie zu einem gestauchten Oktaeder mit D_{4h}-Symmetrie spaltet die dreifach entartete F_{1u}-Oktaederschwingung auf in die beiden Schwingungen A_{2u} und E_u. Bei den kubischen Elpasolithen ist diese Verzerrung relativ

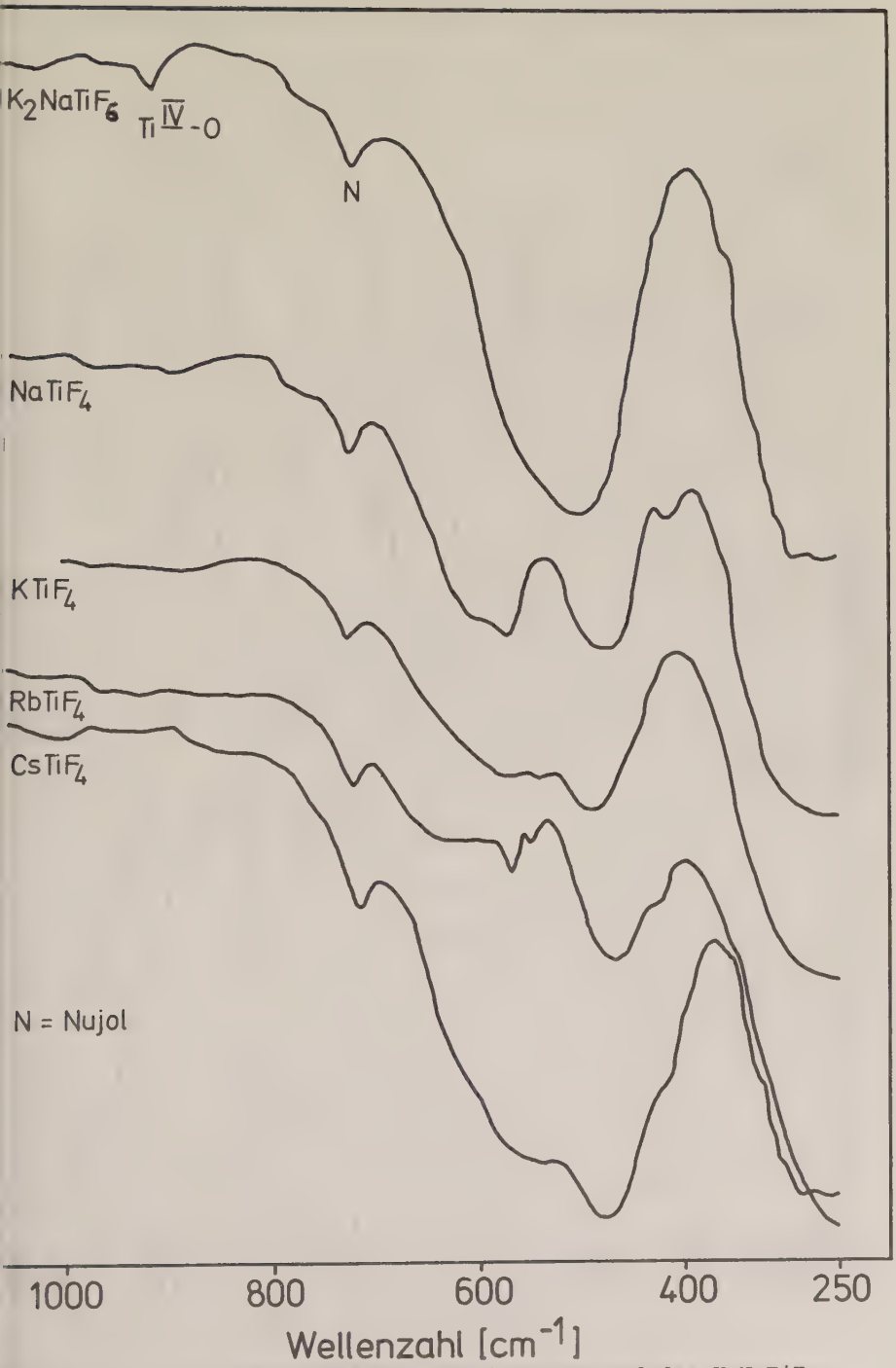


Abb.4.13: IR-Spektren der $ATiF_4$-Verbindungen und des K_2NaTiF_6

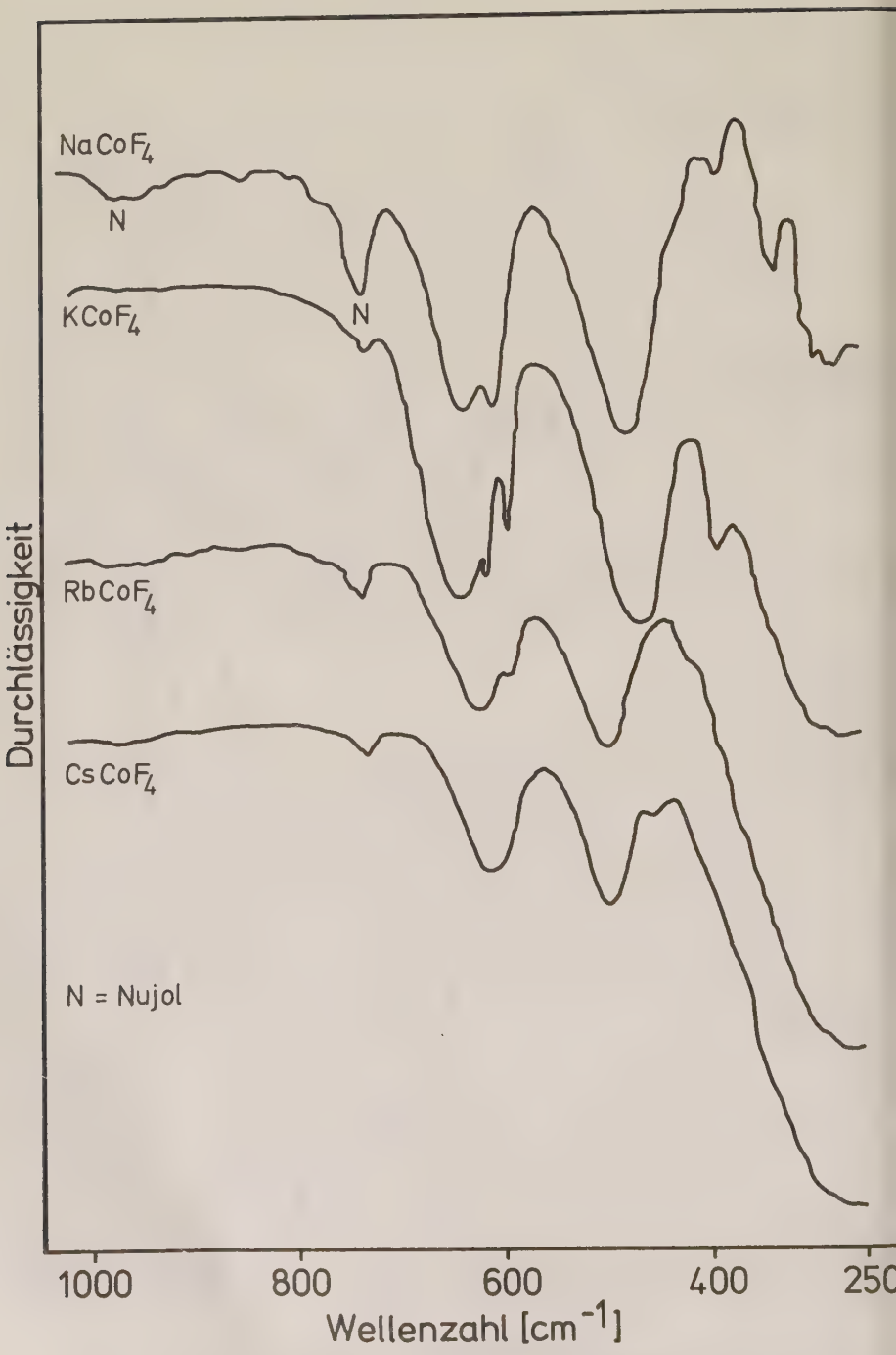


Abb.4.14: IR-Spektren der $ACoF_4$-Verbindungen

gering. Fritz (51) findet für K_2NaTiF_6 eine Aufspaltung von 9 cm^{-1}. Abb. 4.13 zeigt diese Aufspaltung der F_{1u}-Schwingung nicht, da dazu vermutlich die Auflösung des benutzten Gerätes nicht ausreichte. Die Bande zeigt jedoch eine gewisse Unsymmetrie in Richtung der Aufspaltung.

Die z. T. kristallographisch gesicherte und auch aus den Reflexionsspektren ersichtliche deutlich tetragonale Oktaeder-Verzerrung der $ATiF_4$-Verbindungen macht sich dagegen in einer starken Aufspaltung bemerkbar (Tab. 4.7). Dabei rückt eine stärkere Bande, die vermutlich den Ti-F-Ti-Brückenschwingungen zuzuordnen ist nach niedrigeren Wellenzahlen. Die andere Bande ist schwächer und verschiebt sich relativ stark zu höheren Wellenzahlen. Sie sollte der Ti-F-Schwingung der entständigen Fluoridionen zuzuordnen sein, für die jeweils deutlich kürzere Ti-F-Abstände anzunehmen und für $NaTiF_4$ nachgewiesen sind (97).

Tab.4.7.:

IR-Bandenlagen der $ATiF_4$- und $ACoF_4$-Verbindungen

Verbindung	MF_6^{3-}-Valenzschwingung Wellenzahl/cm^{-1}		Aufspaltung/cm^{-1}
K_2NaTiF_6	510 st		
K_2NaTiF_6(51)	515 st	506 st	9
$CsTiF_4$	550 br.Sch.	480 st	≈70
$RbTiF_4$	570 Sch. 550 s	470 st	≈90
$KTiF_4$	570 Sch. 540 s	485 st	≈80
$NaTiF_4$	600 Sch. 570 st	480 st	≈100
$CsCoF_4$	610 st	495 st	≈115
$RbCoF_4$	620 st 590 Sch.	495 st	≈125
$KCoF_4$	640 st 610 Sch. 590 s	470	≈170
$NaCoF_4$	630 st 600 s	475 st	≈155

Die beiden Banden sind noch mehr oder weniger - am geringsten bei $CsTiF_4$ - strukturiert. Dies deutet darauf hin, daß die makroskopische Symmetrieerniedrigung (tetragonal → rhombisch) auch innerhalb der einzelnen TiF_6-Oktaeder zu einer Symmetrieerniedrigung ($D_{4h} \rightarrow C_{2v}$) führt. Für C_{2v}-Symmetrie wären 4 IR-aktive Valenzschwingungen zu erwarten, (2 A_1, 2 E), wie sie sich in den Spektren auch andeuten.

Die zunehmende Aufspaltung der Valenzschwingungsfrequenz mit kleiner werdendem Alkaliatom der $ATiF_4$-Verbindungen deutet auf zunehmende Verzerrung der TiF_6-Oktaeder hin. Sie korrespondiert mit der zunehmenden Aufspaltung des ^2E_g-Zustandes in den Reflexionsspektren (Tab. 4.1).

Die IR-Spektren der $ACoF_4$-Verbindungen (Abb. 4.14) ähneln stark denjenigen der $ATiF_4$-Verbindungen, so daß die dort diskutierten Einzelheiten hier ebenfalls zutreffen. Entsprechend dem kleineren Ionenradius des Co^{3+}-Ions, der eine stärkere Metall-Fluor-Bindung bewirkt, sind v. a. die den Co-F-Bindungen der endständigen Fluoridionen zugeordneten höherfrequenten Schwingungen nach im Vergleich zu den $ATiF_4$-Verbindungen höheren Wellenzahlen verschoben, so daß eine stärkere, von $CsCoF_4$ nach $K/NaCoF_4$ zunehmende Aufspaltung der F_{1u}-Oktaederschwingung resultiert. Diese Befunde stützen auch die unter 2.2.1 und 2.2.2 diskutierten strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den $ACoF_4$- und $ATiF_4$-Verbindungen.

5. Magnetische Untersuchungen

5.1 Meßtechnik und Auswertung

5.1.1 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten und Momente

Die magnetischen Untersuchungen wurden mit einem Vibrations-Magnetometer (MRC) von Princeton Applied Research (PAR) an gepulverten Proben zwischen Flüssighelium- und Zimmertemperatur durchgeführt. Wenn die Suszeptibilitäten feldstärkeunabhängig waren, wurde bei jeder Temperatur nur ein Meßwert bei der maximalen Feldstärke von 18.7 KOe aufgenommen. Bei zahlreichen Verbindungen erwiesen sich die Suszeptibilitäten, v. a. bei

Temperaturen < 80K als schwach feldstärkeabhängig. In diesen Fällen wurden bei jeder Temperatur jeweils acht Meßwerte zwischen 18.7 kOe und 7.11 kOe aufgenommen. Durch lineare Extrapolation auf unendliche Feldstärke nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden dann die feldstärkeunabhängigen Suszeptibilitäten für die jeweiligen Temperaturen ermittelt. Bei einigen Verbindungen zeigte sich bei tiefen Temperaturen eine schwache Magnetisierung σ als Funktion des Feldes: $\sigma = \sigma_0 + \chi \cdot H$. Für diese Verbindungen wurden in dem jeweiligen Bereich Meßwerte bis zu einer unteren Feldstärke von 0.3 kOe aufgenommen und durch graphische Extrapolation auf T = OK die Spontanmagnetisierung σ_b ermittelt.

Die erhaltenen Suszeptibilitäten wurden für den Diamagnetismus der Probe und des Probenhalters korrigiert. Wegen der wechselnden Zusammensetzung der Verbindungen wurden die Molsuszeptibilitäten χ_M stets auf eine Summe von 1 Mol an paramagnetischen Ionen bezogen. Das hierbei verwendete magnetische Molekulargewicht MG_{mag} ist der Quotient aus dem normalen Molekulargewicht und dem paramagnetischen Ionenanteil der Verbindung. Zum Beispiel:

$$CsMgCoF_6 : MG_{mag} = MG$$

$$CsLi_{0.5}Co_{1.5}F_6 : MG_{mag} = MG/1.5$$

$$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6 : MG_{mag} = MG/1.6$$

$$Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6 : MG_{mag} = MG/2$$

Um den Magnetismus und insbesondere Wechselwirkungseffekte bei den verschiedenen Verbindungen direkt vergleichen zu können, wurden die nach

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_M \cdot T}$$

berechneten effektiven magnetischen Momente gemäß $\mu_{red} = \mu_{eff}/\mu_0$ reduziert. Als Bezugsmoment μ_0 kann bei den Ionen, die in Oktaederumgebung A-Grundterme besitzen (Cr^{3+}, Fe^{3+}, V^{2+}), der "spin-only"-Wert eingesetzt werden.

In den anderen Fällen (Ti^{3+}, V^{3+}, Co^{3+}, Cu^{3+}) wird das magnetische Moment jedoch durch Bahnbeiträge beeinflußt, deren Beimischung von der Größe der Aufspaltung des jeweiligen Grundzustandes abhängt. Daraus resultiert eine wesentliche Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente (48,83). Als Bezugsmoment μ_o wurde in diesen Fällen das beobachtete Moment einer als wechselwirkungsfrei angenommenen Fluorverbindung des betreffenden Ions eingesetzt. Die Auswahl erfolgte unter dem Gesichtspunkt, daß eine Inselstruktur mit einer annähernd gleichen Aufspaltung des Grundzustandes vorlag, wie er für die Messproben selbst ermittelt wurde. Tab. 5.1 bringt eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Bezugsverbindungen.

Tab. 5.1:

Bezugsverbindungen

$(NH_4)_3TiF_6$
$K_2[VF_5(H_2O)]$
Cs_2KCoF_6
Rb_2KCuF_6

Mit Hilfe der aus dem Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilität zugänglichen Werten für die Curie-Weiss-Temperatur Θ und das temperaturunabhängige Moment μ_{cw} - ein nicht linearer Verlauf wurde durch Unterteilung in zwei oder mehr lineare Bereiche angenähert - läßt sich für jede Temperatur nach

$$\mu_{eff} = \mu_{cw} \sqrt{\frac{T}{T - \Theta}} = \mu_o\,(T)$$

das temperaturabhängige Moment μ_{eff} der betreffenden Vergleichsverbindung errechnen, das dann als Bezugsmoment $\mu_o\,(T)$ eingesetzt wurde.

Für die Verbindungen, die 2 verschiedene paramagnetische Ionen enthalten ("gemischt magnetische" Verbindungen), setzt sich das Bezugsmoment unter Berücksichtigung der Molenbrüche γ_i der

betreffenden Ionen nach

$$\mu_0 = \sqrt{\sum_i \gamma_i \mu_{0,i}^2}$$

zusammen. Es gilt $\sum \gamma_i = 1$.

Für die erforderlichen zahlreichen Rechnungen und Diagramme stand ein Tisch-Computer Modell 20 der Firma Hewlett/Packard mit angeschlossenem Plotter zur Verfügung. Der "Hochtemperaturverlauf" der reziproken Suszeptibilitätskurven wurde jeweils zur Ermittlung der Curie-Weiss-Parameter der gemessenen Verbindungen ausgewertet. Unter "Hochtemperatur" soll hier für die einzelnen Verbindungen der Bereich von einer jeweils mit * markierten Temperatur (meist ≈ 80 K) aufwärts bis Zimmertemperatur verstanden werden, in dem die Diagramme der reziproken Suszeptibilitäten angenähert lineare Temperaturabhängigkeit zeigten.

In den Kapiteln 5.2 - 5.9 sind die μ_{red}/T-Diagramme und einige μ_{eff}/T-Diagramme der dargestellten Verbindungen zusammengestellt. Es wird jeweils erläutert, wie die geeignetsten Bezugsverbindungen ermittelt wurden. Die zugehörigen Tabellen der Meßwerte und der daraus errechneten Werte μ_{eff} und μ_0 sowie die $1/\chi$ — T —Diagramme sind im Exp. Teil (S. 202ff) wiedergegeben.

Bei der Auswertung des magnetischen Verhaltens der Verbindungen mit den genannten Ionen, die Bahnbeiträge erwarten lassen, wurden durch entsprechende Anpassungen die Ligandenfeldeinflüße auf die magnetischen Momente berücksichtigt. Das Verfahren wird im folgenden geschildert.

5.1.2 Einfluß axialer Felder auf die magnetischen Momente

5.1.2.1 $Ti^{3+}(d^1)$-Ionen

Für das magnetische Moment μ_{eff} eines $^2T_{2g}$-Grundzustandes, der von einem d^1-Ion in oktaedrischer Symmetrie stammt, sagt die Theorie folgenden Verlauf voraus:

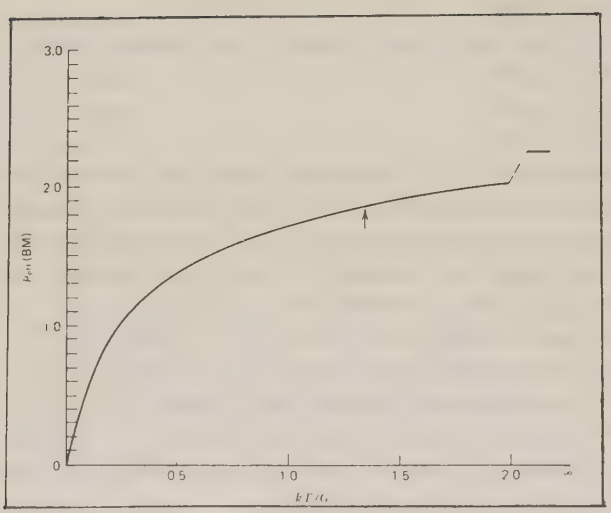


Abb. 5.1.1: Das magnetische Moment als Funktion der Temperatur und der Einelektron-Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ für einen $^2T_{2g}$-Term in O_h-Symmetrie. Der Pfeil markiert den Wert für das freie Ti^{3+}-Ion bei 300 K (25).

Die Experimentalbefunde zeigen aber, daß die Variation von μ_{eff} mit der Temperatur weit weniger stark ist (Abb. 5.1.2).

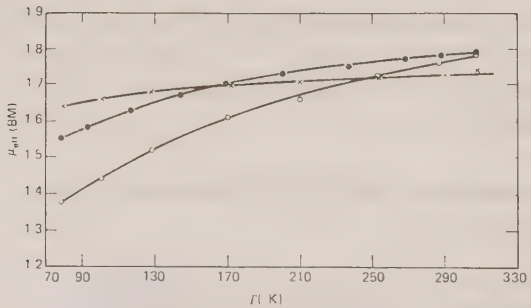


Abb. 5.1.2: Magnetisches Verhalten einiger wechselwirkungsfreier Ti^{3+}-Komplexe: o $(C_5H_6N)_3[TiCl_6]$; • $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; x $[Ti(C_5H_7O_2)_3]$. (103)

Diese Tatsache kann nach Figgis (46,47) mit der Gegenwart eines axialen (trigonalen oder tetragonalen) Feldes erklärt werden. Weiter sind die Spin-Bahn-Kopplung und ein Orbital-reduktions-Faktor K zu berücksichtigen. Die Spin-Bahn-Kopplung spaltet den $^2T_{2g}$-Term in zwei Zustände mit der Gesamtseparation $3\lambda/2$ auf. Auf der anderen Seite spaltet die axiale Feldkomponente (D_{4h} oder D_3) den $^2T_{2g}$-Term in ein Orbitalsingulett und ein -doublett mit der Gesamtseparation δ_1 auf (vgl. Kap. 4.1.1). δ_1 ist positiv, wenn das Orbitalsingulett zuunterst liegt. In Abb. 5.1.3 sind die Verhältnisse schematisch dargestellt.

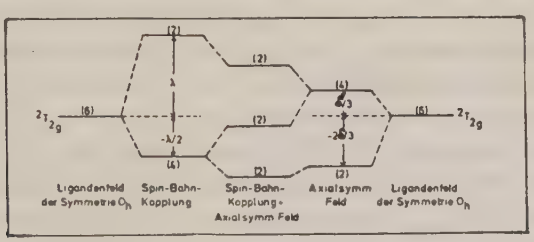


Abb. 5.1.3: Spalt-Terme des $^2T_{2g}$-Zustandes (46)

In Abhängigkeit von der Größe des Verzerrungsparameters $v = \delta_1/\lambda_{red}$, wobei $\lambda_{red} < \lambda_o$ die reduzierte Spin-Bahn-Kopplungskonstante bedeutet (λ_o = Spin-Bahn-Kopplungskonstante des freien Ions), führt dies zu dem in Abb. 5.1.4 gezeigten Temperaturverhalten von μ_{eff}:

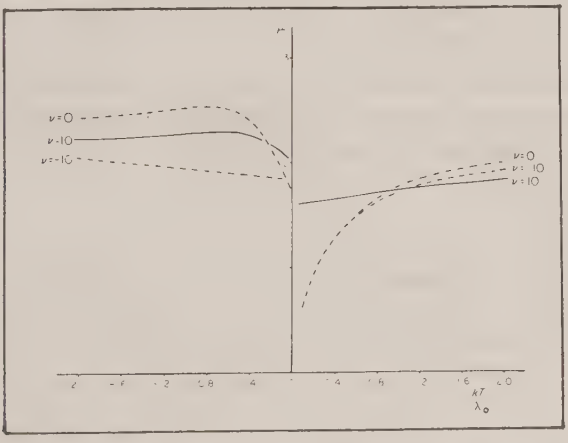


Abb.5.1.4: Diagramm von μ_{eff} gegen kT/λ_o für einen $^2T_{2g}$-Term für verschiedene Werte von v, K=1.0 (86)

Für v = 0 und v = 10 resultiert bei hohen Werten von kT/λ_o und positiven λ etwa gleiches μ_{eff}. Wird jedoch kT/λ_o erniedrigt, fällt μ_{eff} für v = 10 sehr viel langsamer mit der Temperatur als für v = 0. Dies ist beim Vergleich des Temperaturverlaufs von μ_{eff} verschiedener Ti(III)-Verbindungen zu berücksichtigen. Hinweise auf den Verzerrungsgrad ergaben sich aus den LF-Spektren, die für eine merkliche Aufspaltung des $^2T_{2g}$-Grundterms sowohl bei den Fluorbronzen als auch bei den $ATiF_4$-Verbindungen sprechen.

Ausgehend von der van Vleckschen Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität hat Figgis (46) theoretische μ_{eff}-Werte für verschiedene v- und K-Parameter in Abhängigkeit von kT/λ_o berechnet und tabelliert. An Hand dieser berechneten μ_{eff} (kT/λ_o)-Kurven lassen sich die Paramter δ_1, λ_{red} und K für ein $^2T_{2g}$-Grundzustand ermitteln. Dazu werden die experimentellen μ_{eff}-Werte gegen kT/λ_{red} aufgetragen, wobei für jedes $\lambda_{red} < \lambda_o$ eine Kurve erhalten wird. Durch Anpassung der experimentellen an die theoretisch berechnete Kurve, die zweckmäßigerweise graphisch erfolgt, sind die Größen v, λ_{red} und K zugänglich. Aus der Beziehung $v = \delta_1/\lambda_{red}$ läßt sich dann die axiale Aufspaltung δ_1 ermitteln. Voraussetzung ist jedoch, daß keine kooperativen Wechselwirkungen vorliegen und die μ_{eff}-Werte verfälschen.

5.1.2.2 V^{3+}-(d^2)-Ionen

Für das magnetische Moment μ_{eff} eines $^3T_{1g}$-Grundterms, der von einem d^2-Ion in oktaedrischer Symmetrie stammt, sagt die Theorie folgendes Verhalten voraus:

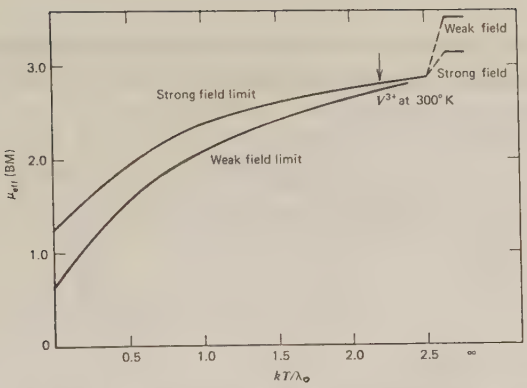


Abb. 5.1.5: Variation des magnetischen Moments mit der Temperatur für einen $^3T_{1g}(d^2)$-Term (25)

Wie im d^1-Fall ist die beobachtete Variation von μ_{eff} mit T aber weit geringer als vorausgesagt. Dieses Verhalten kann analog wie bei Ti^{3+} mit einem axialen Feld in der Umgebung des magnetischen Ions erklärt werden. Wie schon unter 4.1.2 ausgeführt, spaltet der $^3T_{1g}$-Term unter dem Einfluß eines axialen Feldes und der Spin-Bahn-Kopplung auf. Das Aufspaltungsmuster gibt Abb. 5.1.6 wieder:

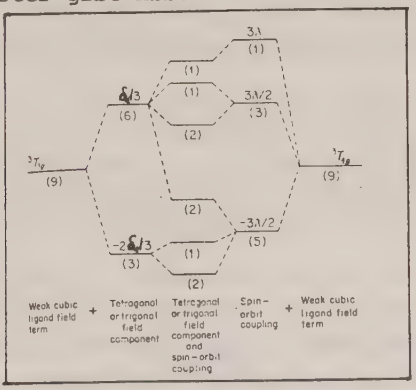


Abb. 5.1.6: Aufspaltung eines $^3T_{1g}$-Terms unter der Einwirkung einer tetragonalen oder trigonalen Feldkomponente und der Spin-Bahn-Kopplung (87).

In Abhängigkeit von der Größe des Verzerrungsparameters v führt dies zu einem Temperaturverhalten von μ_{eff}, wie es Abb. 5.1.7 zeigt:

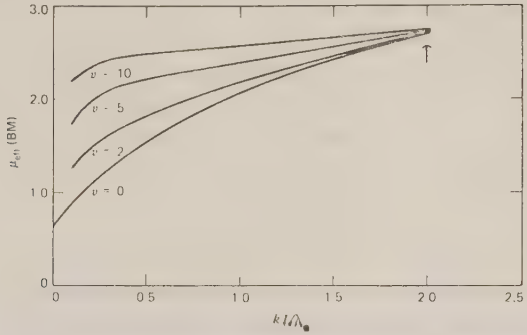


Abb. 5.1.7: Variation des magnetischen Moments mit der Temperatur für einen $^3T_{1g}$-Term in der Gegenwart eines axialen Feldes (25). Der Pfeil markiert den Wert bei 273 K.

Bei Raumtemperaturen, was für V^{3+} einem Wert von $kT/\lambda \approx 2{,}2$ entspricht, nimmt μ_{eff} für alle v ungefähr den spin-only-Wert von 2,83 B. M. an. Mit abnehmenden Werten von kT/λ_o ist jedoch die Variation von μ_{eff} für den stark verzerrten Fall (v = 10) gegenüber dem unverzerrten (v = 0) signifikant vermindert.

Auch für einen $^3T_{1g}$-Term sind theoretische μ_{eff}-Werte für verschiedene v- und K-Parameter in Abhängigkeit von kT/λ_o tabelliert (86). Wie unter 5.1.2.1 beschrieben sind daraus die Größen v, λ_{red}, K und δ_1 zugänglich.

Zusätzlich tritt ein weiterer Parameter A hinzu. Dieser Parameter berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen dem $^3T_1(P)$- und dem $^3T_1(F)$-Term. A ist verbunden mit dem Mischungskoeffizient c in den Wellenfunktionen des Grundzustandes nach

$$A = \frac{1.5 - c^2}{1 + c^2} \quad (86).$$

Für c = o, das schwache kubische Ligandenfeld, ist A = 1.5; für c = -1/2, das starke Ligandenfeld, ist A = 1. Bei hohen Werten von kT/λ_o ist es für alle Werte von v nur von geringem Einfluß auf μ_{eff}, wenn A verringert wird. Bei kleinen Werten von kT/λ_o dagegen wird die Variation von μ_{eff} mit T weniger stark, wenn A erniedrigt wird; dies zeigt Abb. 5.1.8.

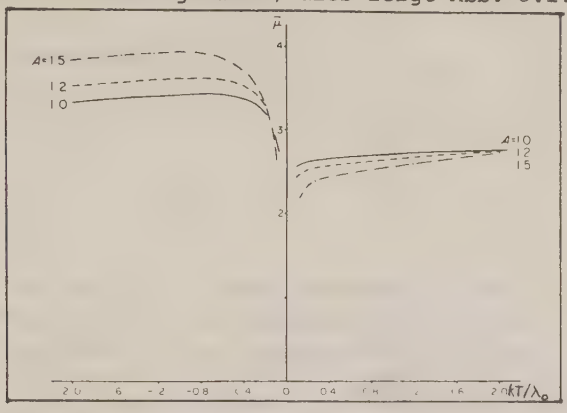


Abb. 5.1.8: Die Variation von μ_{eff} gegen kT/λ_o für den $^3T_{1g}$-Term für verschiedene Werte von A, mit K = 1.0 und v = 10 (87).

Der Mischungskoeffizient c errechnet sich zu

$$c = 1.5 + \frac{(15B - 6Dq) - (100Dq^2 + 180DqB + 225B^2)^{1/2}}{8\ Dq} \qquad (87)$$

Die Größen 10Dq = Δ und B können den LF-Spektren entnommen werden, so daß der Parameter A als experimentelle Größe zugänglich ist.

5.1.2.3 Co^{3+}(d^6)-Ionen

Wie schon unter 4.1.3 ausgeführt, spaltet der $^5T_{2g}$-Grundterm des Co^{3+}-Ions unter dem Einfluß eines axialen Ligandenfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung auf. Das Aufspaltungsmuster gibt Abb. 5.1.9 wieder:

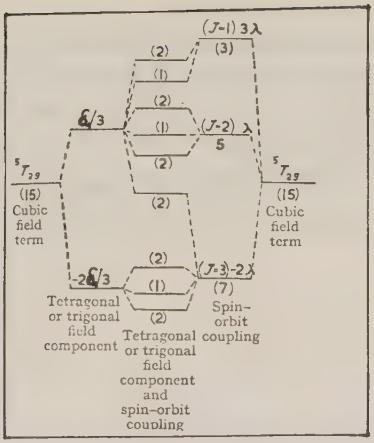


Abb. 5.1.9: Aufspaltungsmuster eines $^5T_{2g}$-Terms unter dem Einfluß einer tetragonalen (oder trigonalen) Ligandenfeldkomponente und der Spin-Bahn-Kopplung (49)

Die beträchtliche Aufspaltung des angeregten ^5E_g-Zustandes der untersuchten Co(III)-Verbindungen (Kap. 4.1.3) deutet darauf hin, daß auch δ_1, die Aufspaltung des $^5T_{2g}$-Grundzustandes, einen erheblichen Betrag hat. Abb. 5.1.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der gerichteten magnetischen Momente $\mu_{\parallel}$ und $\mu_{\perp}$ und des durchschnittlichen magnetischen Moments $\bar{\mu}$ für verschiedene Werte von δ_1.

Mit zunehmender Aufspaltung des Grundzustandes δ_1 separieren sich $\mu_{\parallel}$ und $\mu_{\perp}$ in einer solchen Weise, daß sich die Veränderungen gegenseitig fast kompensieren. Während die gerichteten magnetischen Momente sich drastisch mit der Temperatur und der Aufspaltung ändern, bleibt $\bar{\mu}$ relativ unempfindlich gegen beide Faktoren.

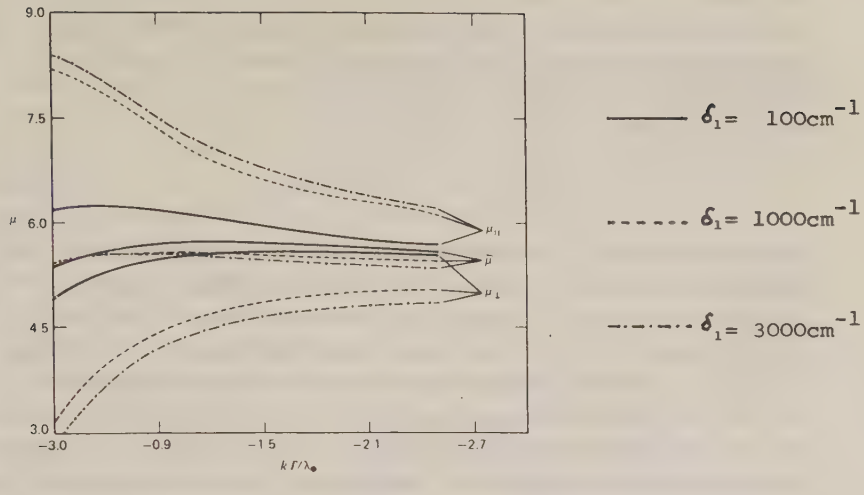


Abb. 5.1.10: Variation der durchschnittlichen und der gerichteten magnetischen Momente mit kT/λ_o für verschiedene Werte von δ_1; K = 1.0 (25).

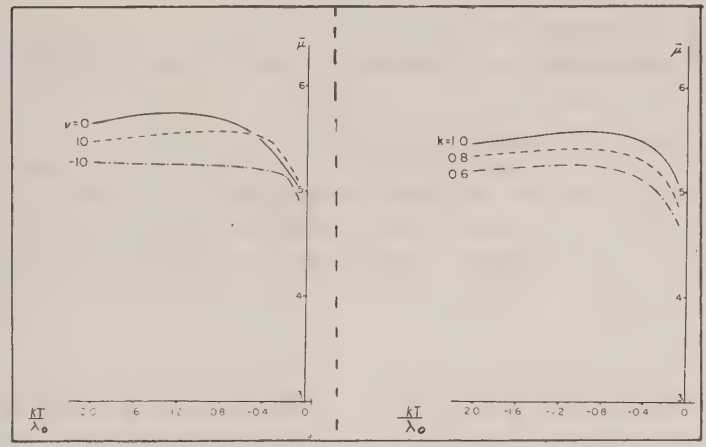


Abb.5.1.11.a: Variation v. μ gegen kT/λ_o für verschiedene Werte von v;K=1.0(86)

Abb.5.1.11.b: Variation von μ gegen kT/λ_o für verschiedene Werte von K; v=1.0 (86)

Wie Abb. 5.1.11.a zeigt, verringert sich die Temperaturabhängigkeit weiter, wenn eine axiale Verzerrung der Koordination v (im betrachteten Fall negativ) hinzukommt. Die Abnahme von μ mit dem Kovalenzparameter K zeigt Abb. 5.1.11.b.

5.1.2.4 $Cu^{3+}(d^8)$-Ionen

Wie schon unter 4.1.4 ausgeführt ist im oktaedrischen Ligandenfeld der $^3A_{2g}$-Grundterm. Die Gegenwart eines Ligandenfeldes mit niedrigerer Symmetrie beeinflußt den $^3A_{2g}$-Grundterm nicht. Die Spin-Bahn-Kopplung mit den höher liegenden T-Termen kann jedoch dessen dreifache Spin-Entartung teilweise aufheben und zu einer Nullfeldaufspaltung von 2-3 cm^{-1} führen (25) (Abb. 4.5). Diese kleine Nullfeldaufspaltung kann jedoch nur einen sehr geringen Einfluß auf das magnetische Moment haben, außer bei sehr tiefen Temperaturen. Damit ist, unabhängig davon, ob in den Pyrochloren und Fluorbronzen des Cu(III) eine axiale Feldkomponente vorliegt oder nicht (vgl. Kap. 4.1.4), die Inselstruktur des Elpasolith als Vergleichsverbindung zur Bildung der μ_{red}-Werte geeignet.

Vernachlässigt man die Nullfeldaufspaltung, ergibt sich ein durchschnittliches magnetisches Moment für den $^3A_{2g}$-Term von

$$\mu_{eff} = 2.828.\left[1 - \frac{4\lambda}{10Dq}\right].$$

μ_{eff} sollte von der Temperatur unabhängig sein. Mit $\lambda = -430\ cm^{-1}$ (25) und $10\ Dq = 14500\ cm^{-1}$ für Rb_2KCuF_6 (Kap. 4.1.4), berechnet sich ein Wert von $\mu_{eff} = 3.16\ \mu_B$.

5.2 Magnetisches Verhalten der Ti(III)-Verbindungen

In Abb. 5.2.1 ist μ_{eff} für eine Reihe magnetisch unterschiedlich stark verdünnter Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_xGa_{1.6-x}F_6$ (x = 0.2, 0.4, 0.8, 1.6) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, daß für die am stärksten verdünnten Verbindungen (x = 0.2 und 0.4) das effektive magnetische Moment nur wenig mit der Temperatur variiert, so wie es für Verbindungen mit großer axialer Feldaufspaltung erwartet wird. Je größer bei den übrigen Verbindungen der Anteil an paramagnetischem Ion (x = 0.8 und 1.6) ist, desto kleiner wird μ_{eff} im gesamten Temperaturverlauf. Dies ist sicher auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen, die im verdünnten Zustand unterbunden sind. Daher sollte man die Verbindungen mit x = 0.2 und 0.4 zumindest annähernd wie wechselwirkungsfreie Verbindungen behandeln und - wie in Kap. 5.1.2.1 beschrieben - auswerten können.

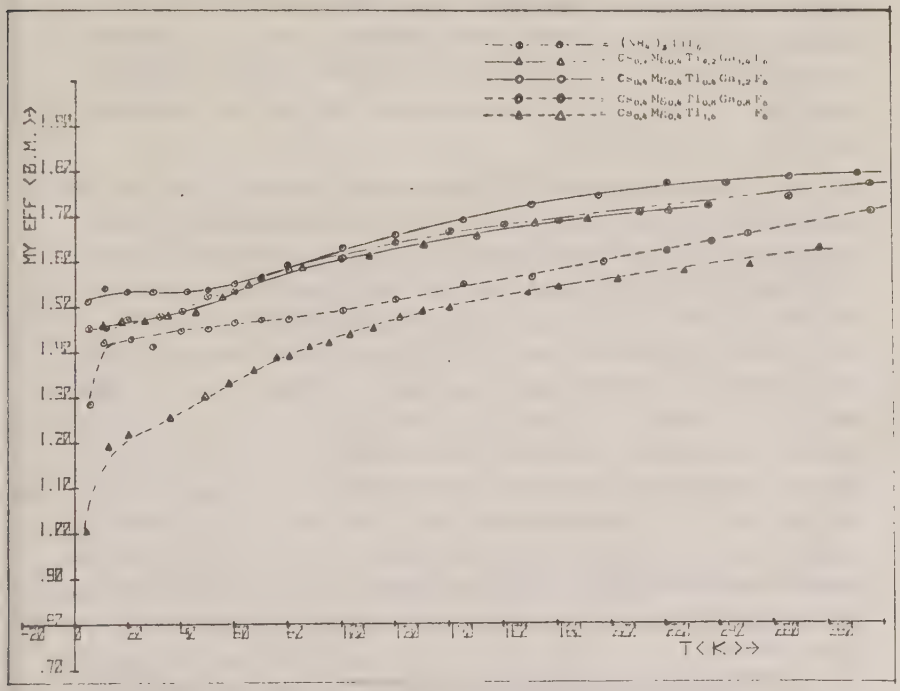


Abb.5.2.1: μ_{eff}-T-Diagramm der Fluorbronzen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_xGa_{1.6-x}F_6$ und des Kryolith $(NH_4)_3TiF_6$

In Abb. 5.2.2 sind die experimentellen μ_{eff}-Werte dieser beiden Verbindungen an die theoretisch berechneten Kurven durchgezogene Linien angepaßt. Die Übereinstimmung ist für größere Werte von kT/λ jeweils relativ gut, für kleinere kT/λ treten Abweichungen auf. Tab. 5.2.1 führt die Werte der auf diese Weise erhaltenen Parameter auf.

Tab. 5.2.1: Anpassungsparameter der Ti(III)-Verbindungen

Verbindung	λ_{red}/cm^{-1}	δ_1/cm^{-1}	K	Lit.
K_2NaTiF_6	135	305	0.8	(62)
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.2}Ga_{1.4}F_6$	150	975	0.9	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.4}Ga_{1.2}F_6$	150	975	1.0	
$(NH_4)_3TiF_6$	150	900	0.9	
$(NH_4)_3TiF_6$	152	910	0.9	(103)

Obwohl die erhaltenen Werte mit gewisser Vorsicht zu behandeln sind, weil die μ_{eff} (kT/λ)-Kurven nicht sehr empfindlich gegen Variation der Parameter sind, besonders nicht im Bereich geringer Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}, machen sie jedoch eine im Vergleich zu K_2NaTiF_6 sehr große Aufspaltung δ_1 des $^2T_{2g}$-Grundzustandes der übrigen Verbindungen deutlich (Tab. 5.2.1).

Aus den Ligandenfelduntersuchungen war bekannt, daß die Verbindung $(NH_4)_3TiF_6$ eine ähnlich große Aufspaltung δ_2 des angeregten E_g-Zustandes zeigt wie die Fluorbronzen. Dies ließ auf ähnliche Aufspaltung δ_1 des Grundzustandes schließen. Abb. 5.2.3 zeigt den Verlauf der inversen Suszeptibilitätskurve, der durch drei Curie-Weiss-Geraden gut angenähert werden kann (Parameter in Tab. 5.2.2). Wie Abb. 5.2.1 zeigt, ist auch die Variation von μ_{eff} für $(NH_4)_3TiF$ ähnlich gering wie für die Fluorbronzen mit x = 0.2 und 0.4. Entsprechend gut gelingt die Anpassung einer Figgis-Kurve, die mit in Abb. 5.2.2 dargestellt ist. Auch die erhaltenen Parameter (Tab. 5.2.1), die mit den Angaben aus einer früheren Untersuchung oberhalb 80 K gut übereinstimmen (103), liegen in der gleichen Größenordnung wie für die Fluorbronzen. Der Kryolith $(NH_4)_3TiF_6$ ist somit als Bezugssubstanz für die Ti(III)-Fluorbronzen besser geeignet, als der ebenfalls in einer Inselstruktur kristallisierende Elpasolith K_2NaTiF_6.

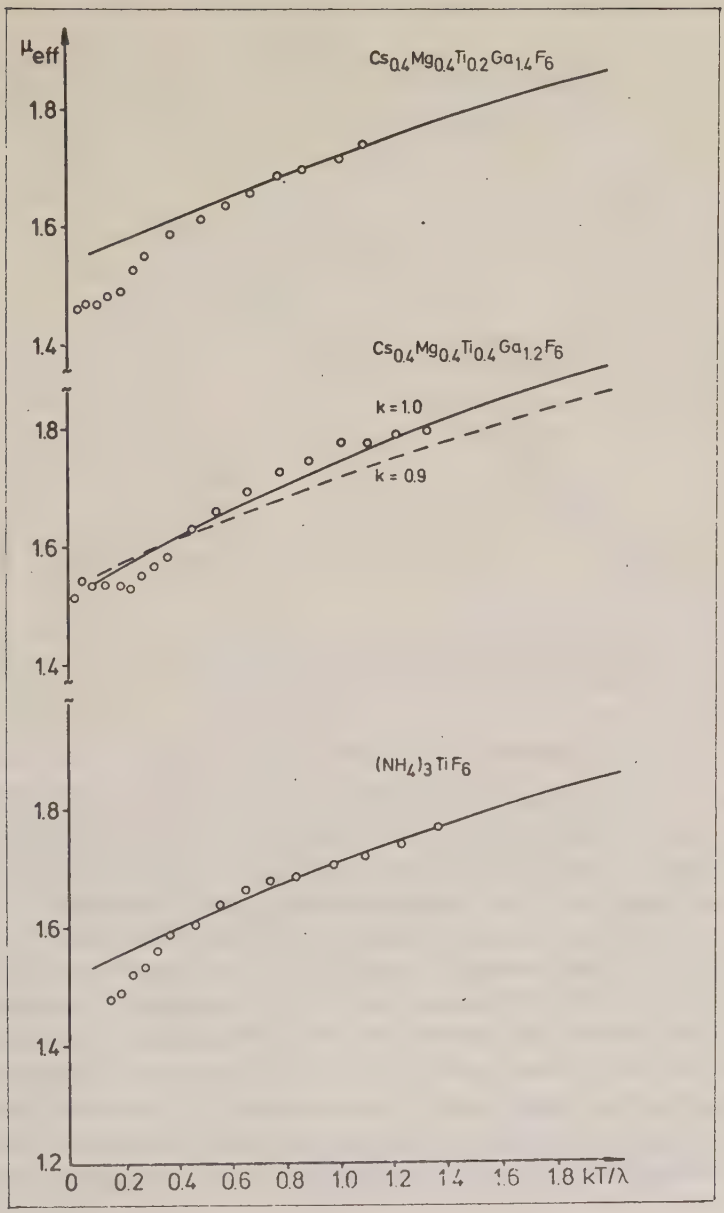


Abb.5.2.2: Anpassung der experimentellen μ_{eff}-Werte an die berechneten Kurven

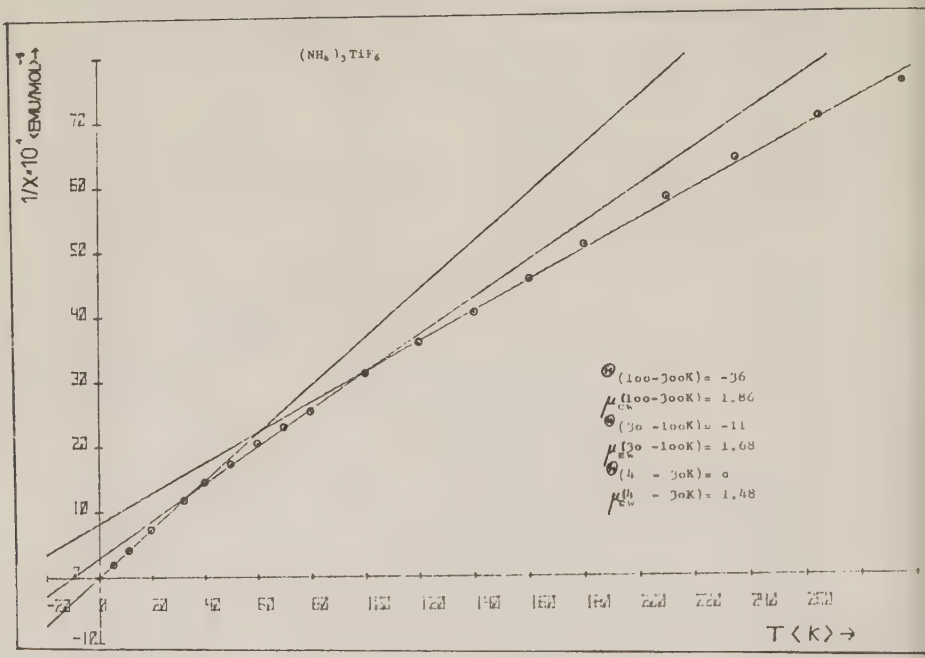


Abb.5.2.3: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindung $(NH_4)_3TiF_6$

In Abb. 5.2.4 ist der Temperaturverlauf der auf $\mu_o(T)$ von $(NH_4)_3TiF_6$ bezogenen reduzierten Momente μ_{red} für die Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_xGa_{1.6-x}F_6$ aufgetragen. Wie erwartet, ist die Abweichung vom wechselwirkungsfreien Verhalten - d. h. von einer Geraden durch $\mu_{red} = 1$ parallel zur Abszisse - für die Verbindungen mit x = 0.2 und 0.4 gering. Für x = 0.8 sind die Momente um 5-10 % erniedrigt. Sie zeigen jedoch vor dem Abfall bei der tiefsten Temperatur noch einen nicht einfach zu deutenden allmählichen Anstieg. Erst für die Verbindung mit höchstem Ti(III)-Gehalt (x = 1,6) zeigt sich deutlich der für antiferromagnetische Wechselwirkungen typische, mit abnehmender Temperatur zunehmende Abfall der reduzierten Momente.

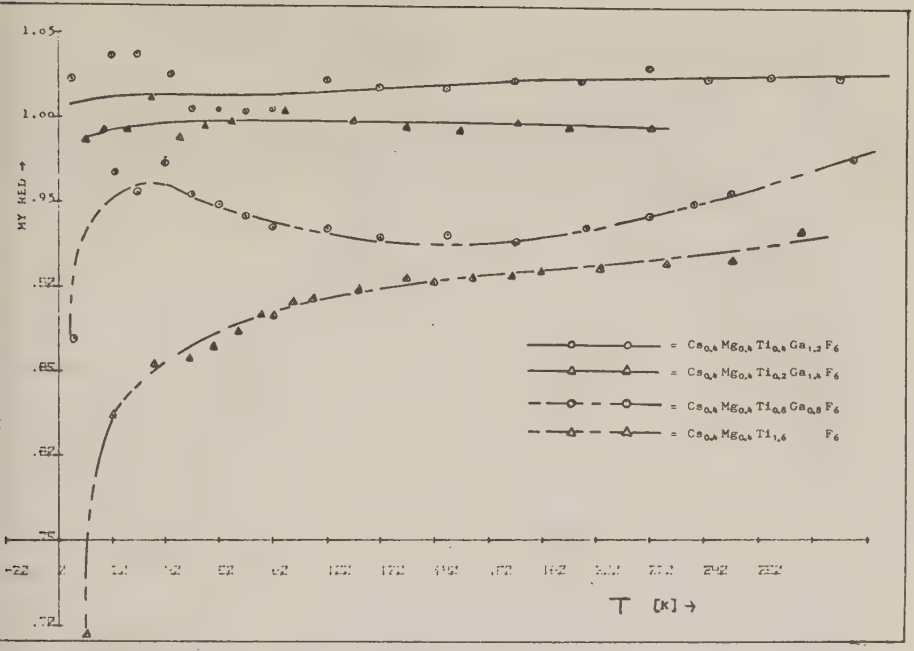


Abb.5.2.4: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_xGa_{1.6-x}F_6$

Dasselbe Verhalten - bei 4,5 K bis auf 70-75 % reduzierte Momente - zeigen die in Abb. 5.2.5 und 5.2.6 dargestellten Kurven weiterer Fluorbronzen gleichen Ti(III)-Gehalts $A_{0.4}M^{II}_{0.4}Ti^{III}_{1.6}F_6$. Mit dem Wechsel des Alkaliions ist eine Abstufung verbunden, die eindeutig für die Cäsiumverbindungen die größte Erniedrigung der Momente ergibt. Eine Differenzierung der Kalium-, Rubidium- und Thalliumverbindungen ist weniger ausgeprägt, während ein Unterschied zwischen analogen Magnesium- und Zinkverbindungen im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festzustellen ist.

Das Verhalten der μ_{red}-Werte findet seine Parallele in den sich nach Auswertung des Hochtemperaturverlaufs der gemessenen Suszeptibilitäten nach Curie-Weiss ergebenden Parametern (Tab. 5.2.2).

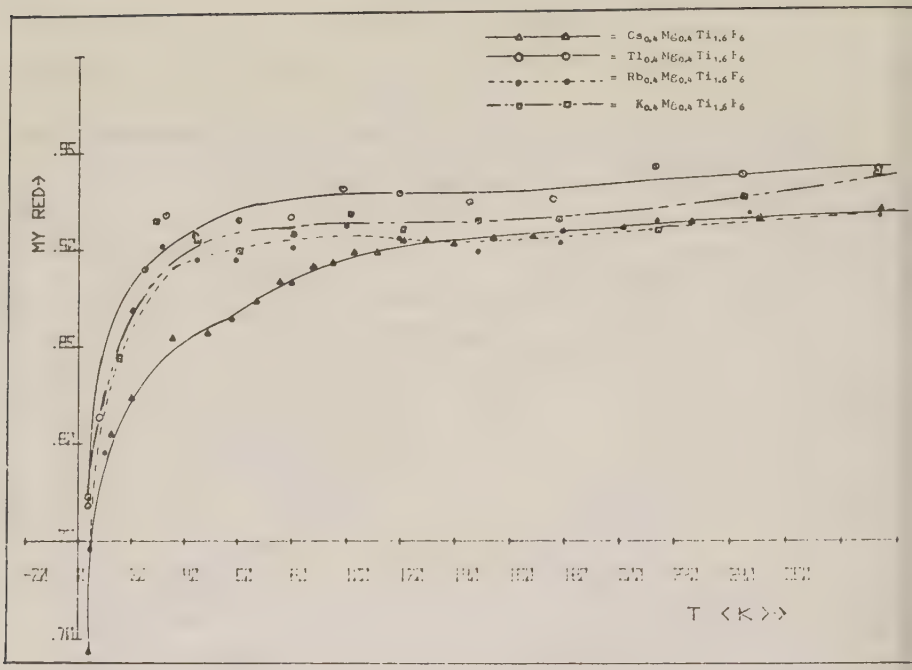


Abb.5.2.5: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

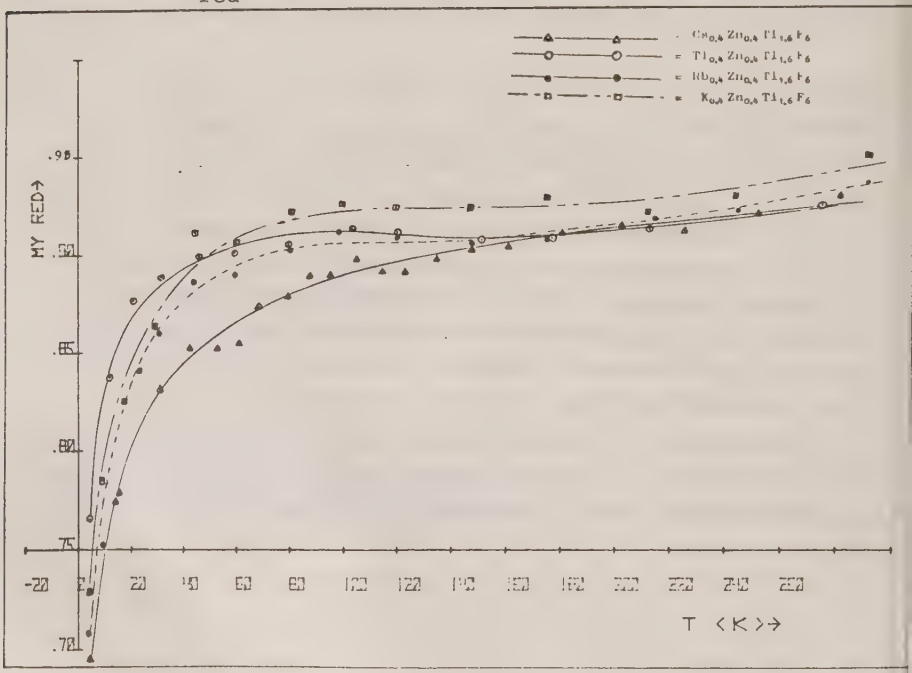


Abb.5.2.6: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

Tab. 5.2.2: Curie-Weiss-Parameter der Ti(III)-Verbindungen

Verbindung	$\mu_{cw,o}$ [μ_B]	μ_{cw} [μ_B]	Θ_o [K]	Θ [K]
$(NH_4)_3TiF_6$	1.85_5 (100-300 K)		-36 (100-300K)	
	1.67_6 (30-100 K)		-11 (30-100 K)	
	1.47_7 (4-30 K)		0 (4-30 K)	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.2}Ga_{1.4}F_6$		1.82_0		-29
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.4}Ga_{1.2}F_6$		1.91_4		-38
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.8}Ga_{0.8}F_6$		1.82_8		-53
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$		1.74_6		-49
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$		1.76_2		-53
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$		1.76_0		-42
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$		1.72_0		-41
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$		1.71_3		-41
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$		1.75_6		-48
$K_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$		1.75_1		-45
$K_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$		1.71_5		-45

Während für die am stärksten diamagnetisch verdünnten Verbindungen die Theta-Werte nahe bei dem Wert der Bezugsverbindung (Θ_o = -36 K) liegen, werden sie mit zunehmender Konzentration an magnetischen Ionen stärker negativ. Dabei ist der Absolutbetrag von Θ für die Cs-Verbindungen am größten. Auffallenderweise verlaufen die $1/\chi$-T-Kurven - vor allem für die magnetisch konzentrierten Verbindungen - aber steiler als für die Vergleichsverbindung $(NH_4)_3TiF_6$ im gleichen "Hochtemperaturbereich". Daher rühren die erniedrigten μ_{cw}-Werte, die nahezu dem spin-only-Wert $\sqrt{3}\ \mu_B$ entsprechen.

Wahrscheinlich ist dieser Wert jedoch dadurch vorgetäuscht, daß die Ti(III)-Fluorbronzen wegen magnetischer Wechselwirkungen auch im gemessenen "Hochtemperatur"bereich noch etwas gekrümmt verlaufende $1/\chi$-T-Kurven besitzen. Leider konnte aus meßtechnischen Gründen das "wirkliche" Hochtemperaturverhalten (oberhalb $\approx$ 300 K) nicht aufgenommen und extrapoliert werden.

5.3 Magnetisches Verhalten der V(III)-Verbindungen

In Abb. 5.3.1 ist für die unterschiedlich stark diamagnetisch verdünnten Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_xGa_{1.6-x}F_6$ (x = 0.2, 0.4, 0.8, 1.6) μ_{eff} als Funktion von T aufgetragen. Für die am stärksten magnetisch verdünnte Verbindung (x = 0.2) variiert das effektive magnetische Moment bis auf die tiefsten Temperaturen nur wenig mit der Temperatur. Besonders deutlich wird der Unterschied im Vergleich zum Temperaturverlauf von μ_{eff} der beiden kubischen Elpasolithe Cs_2RbVF_6 und Rb_2NaVF_6. Bei diesen können magnetische Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Wie Abb. 5.3.2 zeigt, ändert sich deren effektives magnetisches Moment trotzdem viel stärker mit der Temperatur, als dies in der Bronze-Verbindung mit x = 0.2 der Fall ist. Nach Kap. 5.1.2.2 ist das Verhalten dieser Verbindung (mit x = 0.2) typisch für Verbindungen mit großem v, d. h. großer axialer Verzerrung und entsprechender Aufspaltung des Grundzustandes.

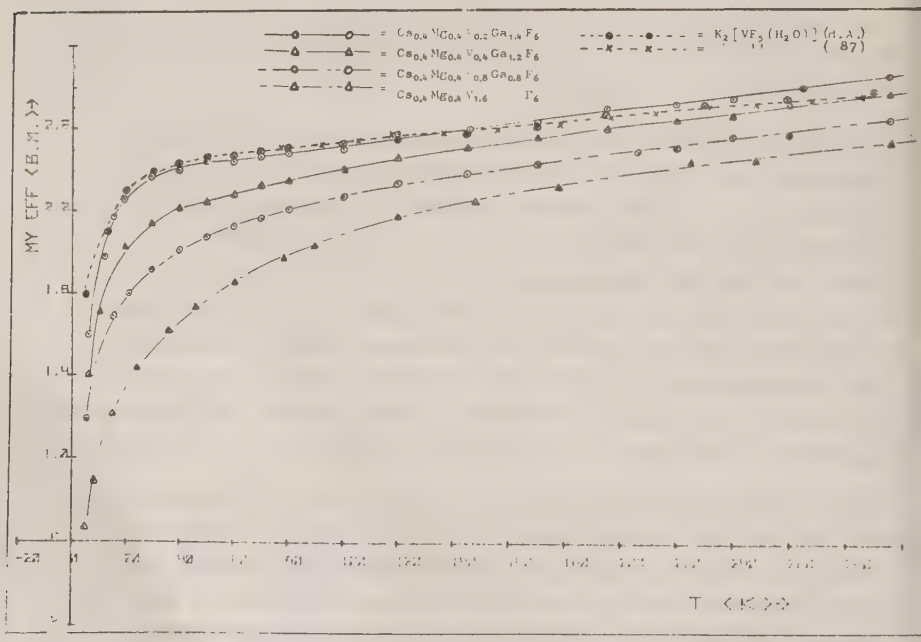


Abb.5.3.1: μ_{eff}-T-Diagramme der Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_xGa_{1.6-x}F_6$ und $K_2[VF_5(H_2O)]$

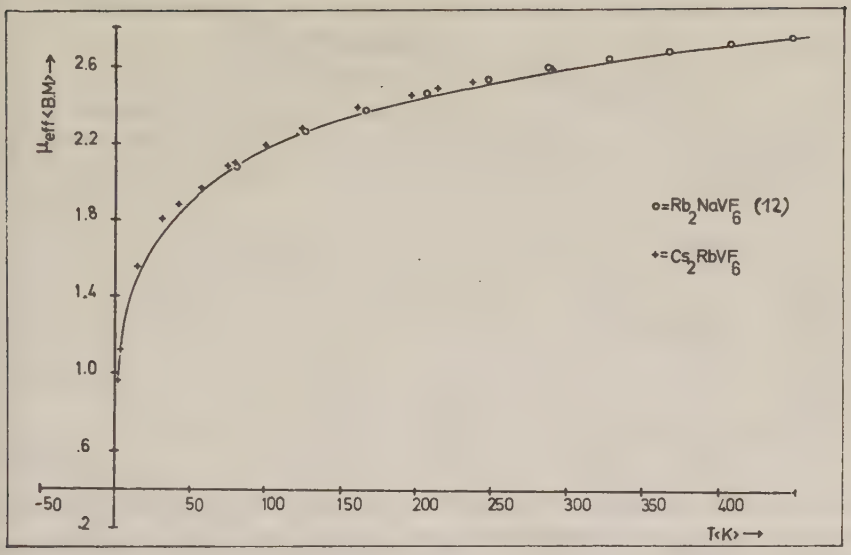


Abb.5.3.2: μ_{eff}-T-Diagramm der kubischen Elpasolithe

Je größer der Anteil des paramagnetischen Ions in den Fluorbronzen wird, desto kleiner wird μ_{eff} im gesamten Temperaturverlauf. Diese Abnahme ist nun mit zunehmenden Möglichkeiten für antiferromagnetische Wechselwirkungen zu erklären. Umgekehrt sollte die zumindest annähernd wechselwirkungsfreie Verbindung mit x = 0.2 eine Auswertung zulassen, wie sie schon unter Kap. 5.1.2.2 angegeben ist.

Abb. 5.3.3 zeigt das Temperaturverhalten des effektiven magnetischen Momentes für die magnetisch verdünnten Schichtverbindungen $AAl_{0.8}V_{0.2}F_4$. μ_{eff} variiert hier stärker mit T als bei der entsprechenden Fluorbronze mit x = 0.4.

In der Abb. 5.3.4 sind die experimentellen μ_{eff}-Werte der erwähnten Verbindungen an die theoretisch berechneten Kurven (durch gezogene bzw. gestrichelte Linien) angepaßt. In Tab. 5.3.1 sind die bei dieser Anpassung erhaltenen Parameter aufgeführt.

Der ausgeprägteren Temperaturabhängigkeit der μ_{eff}-Werte der beiden Elpasolithe Cs_2RbVF_6 und Rb_2NaVF_6 (Abb. 5.3.2) entsprechen deutlich kleinere Aufspaltungen δ_1 dieser Verbindung. Dabei ist der Wechsel der Alkaliionen auf die Aufspaltung des Grundzustandes ohne sichtbaren Einfluß.

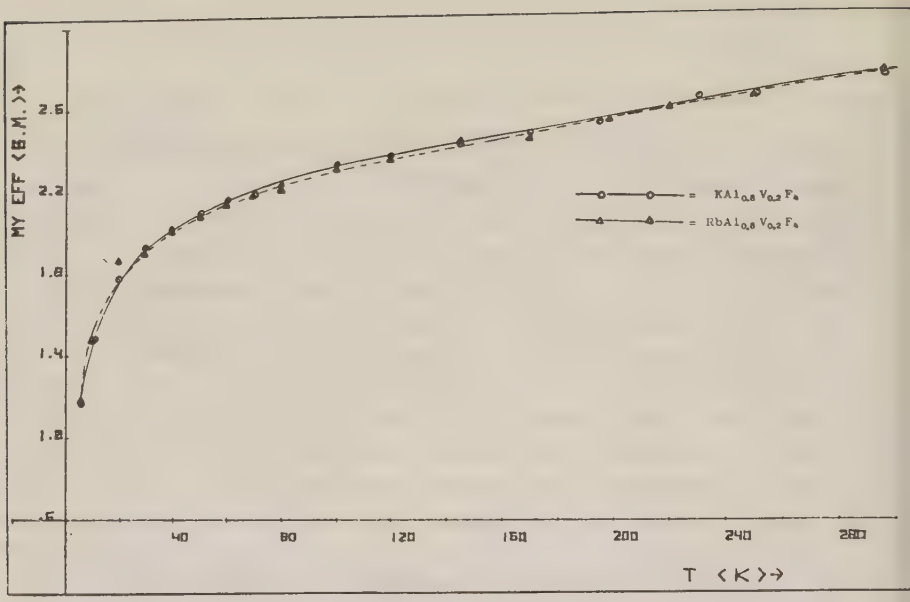


Abb.5.3.3: μ_{eff}-T-Diagramm von $KAl_{0.8}V_{0.2}F_4$ und $RbAl_{0.8}V_{0.2}F_4$

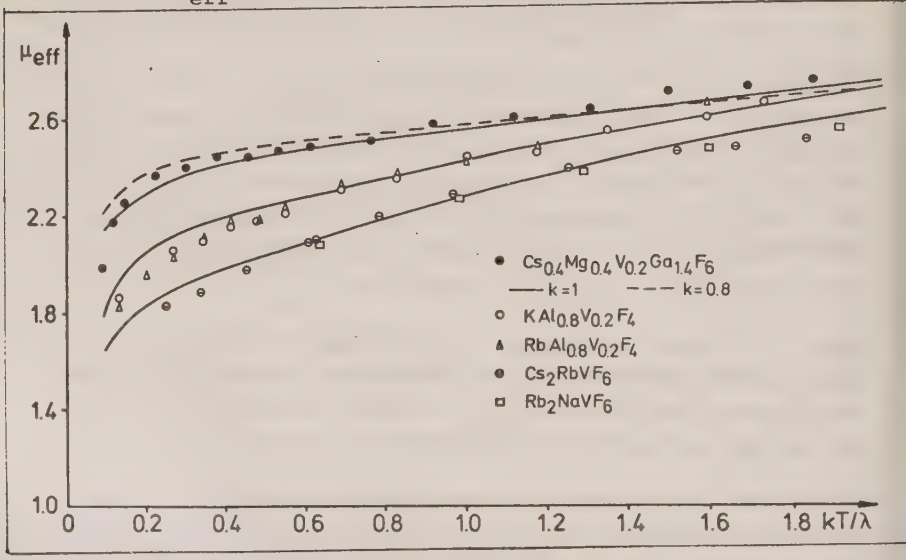


Abb.5.3.4: Anpassung der exp. μ_{eff} an die berechneten Kurven

Die V(III)-Fluorbronze mit x = 0.2 zeigt einen dreimal größeren δ_1-Wert von 540 cm^{-1}. Dieser größeren Verzerrung entspricht die geringere Temperaturabhängigkeit der μ_{eff}-Werte (Abb. 5.3.1) dieser Verbindung. Das Verhältnis der Aufspaltungen des Grundzustandes der Fluorbronzen und der entsprechenden Elpasolithe ist also sowohl bei den Ti(III)-Verbindungen als auch bei den

V(III)-Verbindungen ca. 3:1. Während jedoch auch die Verbindung $(NH_4)_3TiF_6$ eine ähnlich große Aufspaltung δ_1 zeigte wie die Ti(III)-Fluorbronzen (Kap. 5.2), liegt δ_1 für $(NH_4)_3VF_6$ deutlich unter dem Wert für die V(III)-Fluorbronzen (Tab. 5.3.1). In diesem Zusammenhang ist interessant, daß $(NH_4)_3VF_6$ kubisch indiziert werden kann (8), $(NH_4)_3TiF_6$ jedoch nicht mehr.

Tab. 5.3.1: Anpassungsparamter der V(III)-Verbindungen

Verbindung	λ_{red}/cm^{-1}	δ_1/cm^{-1}	K	A_{beo}	A_{ber}	Lit.
Cs_2RbVF_6	90	180	0.8	1.3	1.29	
	90	180	0.8	1.3		(82)
Rb_2NaVF_6	90	180	0.8	1.3	1.29	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.2}Ga_{1.4}F_6$	90	540	0.8	1.2	1.25	
$KAl_{0.8}V_{0.2}F_4$	100	400	1	1.3	1.25	
$RbAl_{0.8}V_{0.2}F_4$	100	400	1	1.3	1.25	
$(NH_4)_3VF_6$	90	390	0.8	1.3		(82)
$K_2[VF_5(H_2O)]$	90	540	0.8	1.25		(87)

Die Aufspaltung des Grundzustandes δ_1 der Verbindungen $AAl_{0.8}V_{0.2}F_4$ (A = K, Rb) liegt mit 400 cm^{-1} zwischen den Werten, die für die V(III)-Elpasolithe und die V(III)-Fluorbronzen resultierten. Das überrascht, da nach Kap. 4.1.2 die Größe der Aufspaltung der zweiten Hauptbande im Remissionsspektrum etwa gleich groß ist wie bei den Fluorbronzen. Von daher sollte auf ähnliche Aufspaltungen auch des Grundzustandes geschlossen werden. Eine Erklärung für die Diskrepanz könnte darin liegen, daß die vergleichsweise geringere magnetische Verdünnung nicht ausreicht, um die antiferromagnetischen Wechselwirkungen in diesen Schichtstrukturen völlig zu unterdrücken. Dies würde einen stärkeren Abfall von μ_{eff} mit der Temperatur als in einer wechselwirkungsfreien Verbindung mit sich bringen und eine geringere Aufspaltung von δ_1 vortäuschen. Hinweise darauf sind stärkere Abweichungen der μ_{eff}-Werte von den theoretischen Anpassungskurven, die sich vor allem bei

tiefen Temperaturen (kleine Werte von kT/λ) bemerkbar machen. Die vergleichseise stark negativen Theta-Werte (Tab. 5.3.2) weisen in dieselbe Richtung.

Bei Durchsicht der Literatur ergab sich, daß die bis 80 K (87) herab magnetisch untersuchte Verbindung $K_2[VF_5(H_2O)]$ eine ebenso große Aufspaltung des Grundzustandes zeigt, wie die V(III)-Fluorbronzen dieser Arbeit (Tab. 5.3.1). Da für die Struktur des Hydrats isolierte, stark verzerrte $VF_5(H_2O)$-Oktaeder anzunehmen sind, erschien es sinnvoll, diese Verbindung als wechselwirkungsfreie Vergleichssubstanz zu wählen, um kooperative Wechselwirkungen in den Fluorbronzen zu erkennen. Die Verbindung $K_2[VF_5(H_2O)]$ wurde deshalb erneut dargestellt (16,100) und magnetisch von 4-300 K vermessen. In Abb. 5.3. 5 ist der Temperaturverlauf der inversen Suszeptibilität wiedergegeben, der durch zwei Geraden über Teilbereiche angenähert werden kann. Die resultierenden Curie-Weiss-Parameter(Abb. 5.3.5 und Tab. 5.3.2) haben annähernd die gleichen Werte, wie die am stärksten magnetisch verdünnte Bronze mit x = 0.2. Wie bei dieser variiert μ_{eff} nur wenig mit der Temperatur (Abb. 5.3.1).

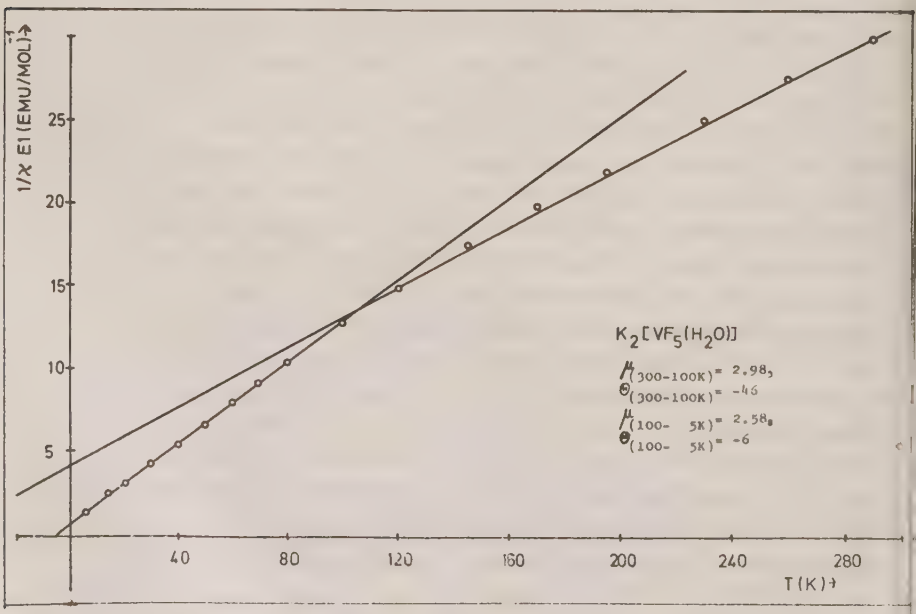


Abb.5.3.5: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindung $K_2[VF_5(H_2O)]$

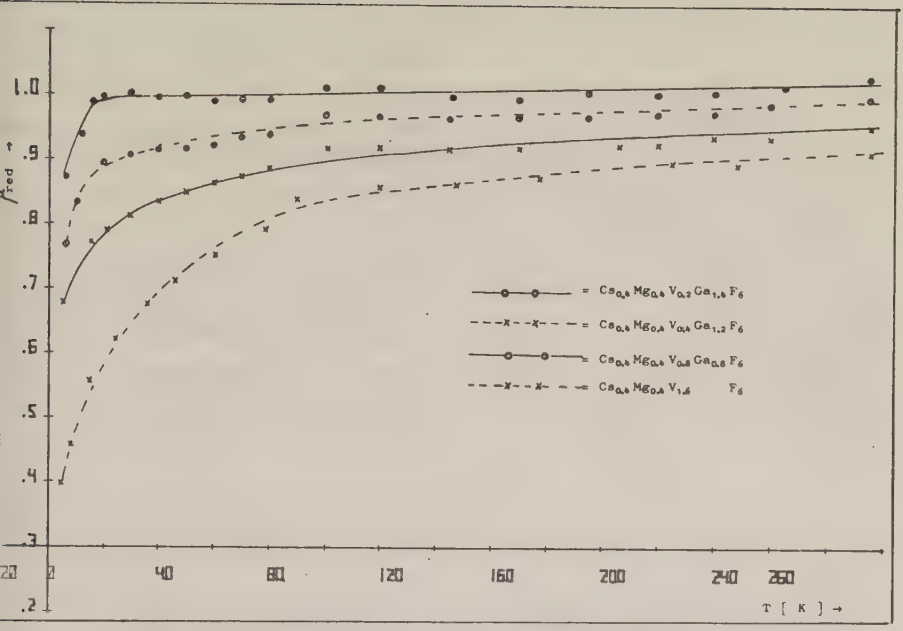


Abb.5.3.6: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_xGa_{1.6-x}F_6$

In Abb. 5.3.6 ist der Temperaturverlauf der reduzierten Momente μ_{red} für die Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_xGa_{1.6-x}F_6$ (x = 0.2, 0.4, 0.8, 1.6) gegen diese Bezugssubstanz aufgetragen. Für die Verbindung mit x = 0.2 weicht μ_{red} nur bei tiefsten Temperaturen nennenswert vom wechselwirkungsfreien Verhalten ab. Mit zunehmender magnetischer Konzentration beginnt der Abfall von μ_{red} bei immer höheren Temperaturen und wird mit sinkender Temperatur stärker. Diesem Verhalten entsprechen auch die gegenüber Θ_W $K_2[VF_5(H_2O)]$ zunehmend negativer werdenden Curie-Weiss-Temperaturen (Tab. 5.3.2).

In den Abb. 5.3.7 und 5.3.8 ist der Temperaturverlauf der reduzierten Momente μ_{red} für die Verbindungen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}V_{1.6}F_6$ gegen die erwähnte Bezugssubstanz aufgetragen. Der Magnetismus ist im gesamten Temperaturbereich erniedrigt und fällt vor allem zu tiefen Temperaturen hin (< 80 K) recht stark bis auf 40-50 % der Vergleichsverbindung ab. Während sich die Mg- und Zn-Verbindungen in ihrem μ_{red}-Verhalten wiederum kaum unterscheiden, macht sich in noch deutlicherer Abstufung als bei den Ti(III)-Fluorbronzen der Größeneinfluß des A^+-Ions

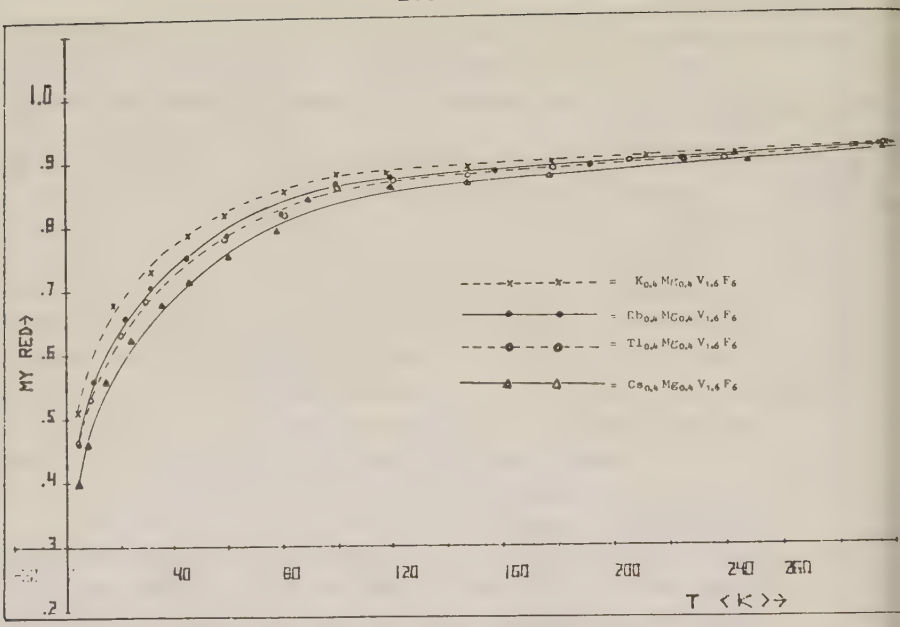


Abb.5.3.7: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$

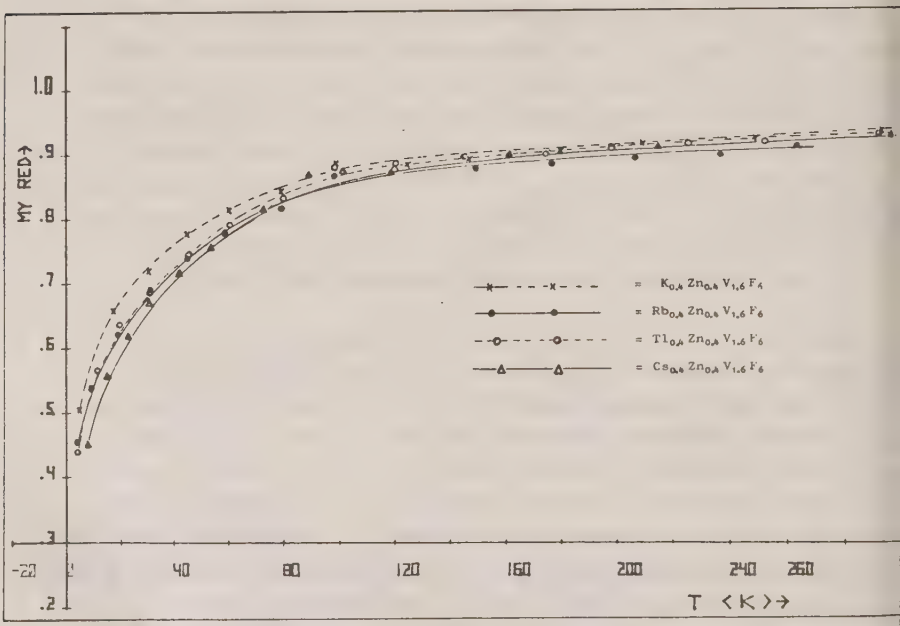


Abb.5.3.8: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_5$

bemerkbar. Die μ_{red}-Werte liegen in der Bronze mit dem größten A^+-Ion (Cs^+) am tiefsten, mit dem kleinsten (K^+) am höchsten. Die Rb- und Tl-Verbindungen unterscheiden sich entsprechend ihren annähernd gleichen A-Radien kaum und liegen dazwischen. Dieselbe Abstufung wiederholt sich in den Curie-Weiss-Temperaturen. Diese haben für die Cs-Verbindungen jeweils die größten negativen Werte und verschieben sich entsprechend der Anhebung von μ_{red} gegen Θ_o hin. Insgesamt sind sie aber entsprechend dem erniedrigten Magnetismus deutlich negativer als Θ_o.

Für die gegenüber $\mu_{cw,o}$ leicht erniedrigten μ_{cw}-Werte dürfte der gleiche Grund anzunehmen sein, wie bei den Ti(III)-Flurbronzen (s. S.101) diskutiert.

Tab. 5.3.2:

Curie-Weiss-Parameter der V(III)-Verbindungen

Verbindung	$\mu_{cw,o}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ_o[K]	Θ[K]
$K_2[VF_5(H_2O)]$	2.98_3 (300-100 K)		-46 (300-100 K)	
	2.58_8 (100-5 K)		- 6 (100-5 K)	
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.2}Ga_{1.4}F_6$		3.04_7		-49
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.4}Ga_{1.2}F_6$		2.99_1		-57
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.8}Ga_{0.8}F_6$		2.86_9		-61
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$		2.90_8		-96
$KAl_{0.8}V_{0.2}F_4$		3.07_0		-80
$RbAl_{0.8}V_{0.2}F_4$		3.10_4		-88
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$		2.90_8		-96
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$		3.03_7		-101
$Cs_{0.4}Li_{0.2}V_{1.6}F_6$		2.85_8		-92
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$		2.86_7		-83
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$		2.86_5		-74
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$		2.84_4		-78
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$		2.82_8		-79
$K_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$		2.81_5		-69
$K_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$		2.87_5		-75
Cs_2RbVF_6		2.92		-78
Rb_2NaVF_6 (12)		2.82_7 (80-185 K)		-71 (80-185 K)
		3.15_2 (> 185 K)		-132 (> 185 K)

5.4 Magnetisches Verhalten der Co(III)-Verbindungen

In Abb. 5.4.1 sind für die Verbindung Cs_2KCoF_6 (4,12) die experimentellen μ_{eff}-Werte an die berechnete Kurve (durchgezogene Linie) angepaßt. Die Beträge der Parameter (Tab. 5.4.1) sind mit gewisser Vorsicht zu betrachten, da wie schon ausgeführt die $\mu = f(kT/\lambda)$-Kurven nur wenig empfindlich gegen Parameteränderungen sind. Trotzdem zeigt sich, daß bereits in dem kubischen Elpasolith Cs_2KCoF_6 eine beträchtliche Aufspaltung des $^5T_{2g}$-Grundzustandes vorliegt. Ähnlich große Aufspaltungen δ_1 wurden auch für andere Systeme mit $^5T_{2g}$-Grundzuständen, allerdings an Fe^{2+}-Verbindungen, gemessen (Tab. 5.4.1):

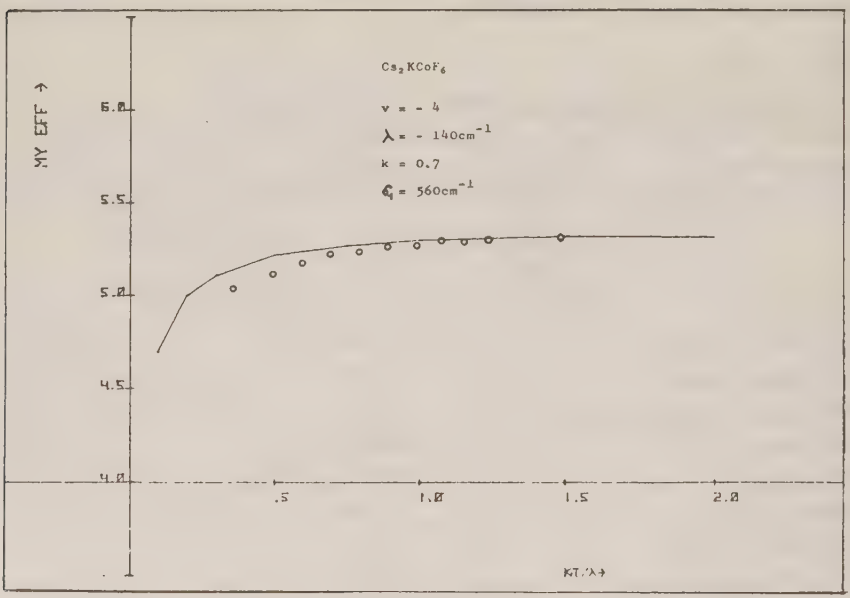


Abb.5.4.1: Anpassung der exp. μ_{eff} an die berechnete Kurve

Tab. 5.4.1:

Anpassungsparameter für Cs_2KCoF_6 und einige Fe(II)-Verbindungen

Verbindung	K	v	λ/cm^{-1}	δ_1/cm^{-1}	Lit.
Cs_2KCoF_6	0.7	- 4	-140	560	
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1.0	- 4.6	- 90	410	(49)
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.85	- 4.6	- 90	410	(49)
$FeSiF_6 \cdot 6H_2O$	0.7	- 7.5	-100	750	(49)

Die Fluorbronzen mit Ti^{3+}($^2T_{2g}$-Grundzustand)- und V^{3+}($^3T_{1g}$-Grundzustand)-Ionen zeigten eine ca. 3-fache Aufspaltung des Grundzustandes, verglichen mit den jeweiligen kubischen Elpasolithen (vgl. Kap. 5.2.5.3). Nimmt man an, daß dieses Verhältnis auch für die Co(III)-Verbindungen gültig ist - darauf deuten die analogen Aufspaltungsverhältnisse der angeregten Zustände hin (Kap. 4.1.3) - so hat man in den modifizierten Pyrochloren und Fluorbronzen des Co^{3+}-Ions Aufspaltungen δ_1 des Grundzustandes von weit über 1000 cm^{-1} anzunehmen, für die die Ligandenfeldstärke Δ zu korrigieren ist.

Trotz dieses Unterschiedes in der Aufspaltung des Grundzustandes ist Cs_2KCoF_6 als Bezugssubstanz zur Bildung der μ_{red}-Werte zum Erkennen von magnetischen Wechselwirkungen geeignet, da hier, wie weiter vorne gezeigt wurde (Abb.5.1.10 und 5.1.11) der Temperaturverlauf der μ-Werte nur geringfügig von einer Änderung der Parameter K, v, δ_1 und λ beeinflußt wird.

5.4.1 Co(III)-Fluorbronzen

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden für die Verbindungen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}Co_{1.6}F_6$ (A = Cs (62), Rb; M(II) = Mg,Zn) und $Cs_{0.4}Li_{0.2}Co_{1.8}F_6$ (62) gemessen. Auf eine Messung der K-Verbindung $K_{0.5}Mg_{0.5}Co_{1.5}F_6$, die in der den anderen Fluorbronzen entsprechenden Zusammensetzung nicht erhalten werden konnte, wurde verzichtet. Die inversen Suszeptibilitätskurven (Exp. Teil) fallen mit sinkender Temperatur nur relativ flach ab. Bei der Auswertung des Hochtemperaturverlaufs nach Curie-Weiss ergeben sich entsprechendgroße Werte für die Parameter (Tab. 5.4.2).

Tab. 5.4.2:

Curie-Weiss-Paramter der Co(III)-Fluorbronzen

Verbindung	$\mu_{cw,o}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ_o [K]	Θ [K]
Cs_2KCoF_6 (12)	5.54		0	
$Cs_{0.4}Li_{0.2}Co_{1.8}F_6$		5.14_6		-627
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Co_{1.6}F_6$		5.27_9		-589
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Co_{1.6}F_6$		5.40_3		-600
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Co_{1.6}F_6$		5.79_4		-639
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Co_{1.6}F_6$		5.52_1		-549

In Abb. 5.4.2 ist der Temperaturverlauf der reduzierten magn. Momente $\mu_{red} = \mu_{eff}/\mu_o$ ($\mu_o = \mu_{eff}, Cs_2KCoF_6$) für die Co(III)-Fluorbronzen aufgetragen. Der Magnetismus ist für alle Verbindungen deutlich erniedrigt (≈ 55 - 60 % bei RT) und fällt mit abnehmender Temperatur stark ab (≈ 10 % bei 4.5K). Wie sich auch im Verlauf der $1/\chi$-T-Kurven wiederspiegelt, ist der Magnetismus für die Cs-Verbindungen stärker erniedrigt, als für die Rb-Verbindungen. Dies entspricht dem Befund für andere, in d. A. untersuchter Fluorbronzen mit M(III)-Kationen. Für die tiefsten Temperaturen (T<20 K) verschwindet hier jedoch dieser Unterschied.

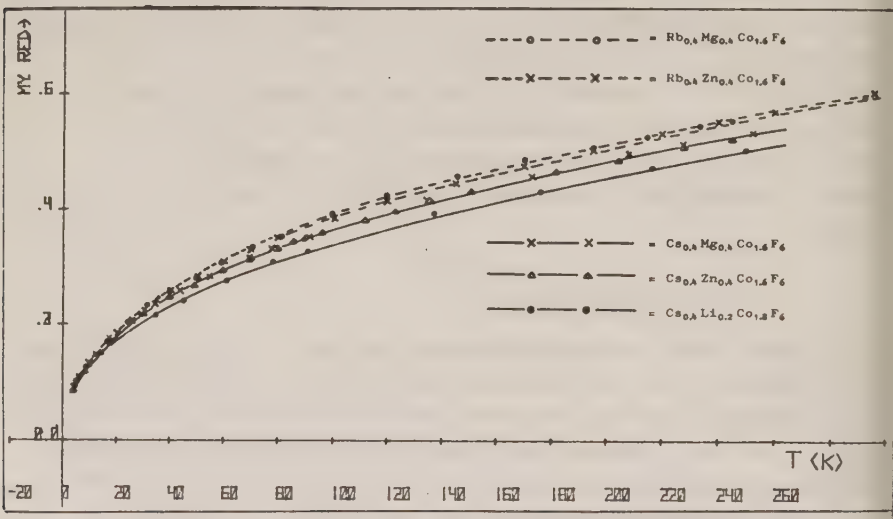


Abb.5.4.2: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}M_yCo_{1.6-y}F_6$

Während sich die analogen Mg- und Zn-Verbindungen wieder kaum im Verlauf der μ_{red}-Kurven unterscheiden, zeigt die Li-Verbindung entsprechend ihrem höheren Anteil an paramagnetischen Kationen die am stärksten reduzierten Momente.

Diesen stark reduzierten Momenten entsprechen die stark negativen Curie-Weiss-Temperaturen Θ . Während die Curie-Weiss-Momente μ_{cw} für die Rb-Verbindungen nahe bei dem Curie-Weiss-Moment der Vergleichsverbindung $\mu_{cw,o}$ liegen, sind diesem gegenüber die Curie-Weiss-Momente der Cs-Verbindungen leicht erniedrigt. Dies entspricht einem etwas steileren Verlauf der reziproken Suszeptibilitätskurven, der aus den schon auf S.101 diskutierten Gründen mangelnden "Hochtemperatur"-Verhalten vorgetäuscht sein dürfte.

5.4.2 Co(III)-Pyrochlore

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden für die Verbindungen $CsM(II)CoF_6$ (M(II) = Mg,Zn) und $CsLi_{0.5}Co_{1.5}F_6$ gemessen. Die inversen Suszeptibilitätskurven (Exp. Teil) zeigen eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit als die der Co(III)-Fluorbronzen. Die Auswertung des Hochtemperaturverlaufs nach Curie-Weiss ergibt folgende Parameter:

Tab. 5.4.3:
Curie-Weiss-Paramter der Co(III)-Pyrochlore

Verbindung	$\mu_{CW}[\mu_B]$	Θ [K]
$CsMgCoF_6$	5.13_8	-228
$CsZnCoF_6$	5.14_6	-250
$CsLi_{0.5}Co_{1.5}F_6$	5.04_7	-350

Abb. 5.4.3 zeigt den Temperaturverlauf der reduzierten magnetischen Momente. Wie schon bei den Co(III)-Fluorbronzen ist auch der Magnetismus der kubischen Verbindungen schon bei RT deutlich erniedrigt (60-65 %) und fällt mit abnehmender Temperatur wieder bis auf ≈ 20 % bei 4.5 K ab. Die Abnahme ist jedoch geringer als bei den Fluorbronzen. Entsprechend sind auch die Absolutbeträge der Curie-Weiss-Werte kleiner.

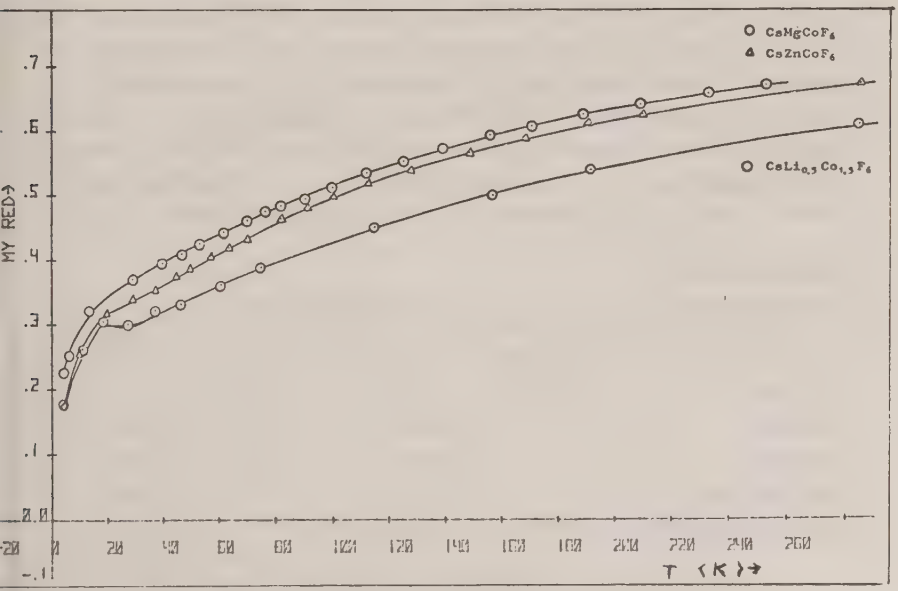


Abb.5.4.3: μ_{red}-T-Diagramm der Co(III)-Pyrochlore

Innerhalb der kubischen Verbindungen zeigt die Li-Verbindung mit ihrem höheren Anteil an paramagnetischen Kationen die am stärksten reduzierten Momente. Sie fällt zusätzlich durch ein Zwischenmaximum auf, das einem Wendepunkt in der reziproken Suszeptibilitätskurve bei etwa 25K entspricht. Bei den anderen kubischen Verbindungen ist ein derartiges Verhalten viel schwächer angedeutet.

5.5 Magnetisches Verhalten der Cu(III)-Verbindungen

Die Abb. 5.5.1 zeigt den Temperaturverlauf der inversen Suszeptibilität für Rb_2KCuF_6 ($20K \leq T \leq 300K$). Die Suszeptibilitäten sind im gesamten Temperaturbereich feldstärkeunabhängig. Sie folgen einem Curie-Weiss'schen Gesetz mit sehr kleinem Theta (Θ = 0.5K). Der Magnetismus zeigt annähernd den spin-only-Wert (μ_{cw} = 2.831 μ_B) (Tab. 5.1). Das magnetische Moment liegt damit deutlich unter dem berechneten Wert. Ähnliche Werte haben auch andere Autoren angegeben:

$\mu_{eff,RT}$ für K_3CuF_6 = 2.8 μ_B (78)

$\mu_{eff,RT}$ für Cs_2RbCuF_6 = 2.83 μ_B (68)

$\mu_{eff,RT}$ für K_2NaCuF_6 = 2.87 μ_B (69).

Magnetisch gemessen wurden die modifizierten Pyrochlore $Cs(Mg,Zn)CuF_6$ und die Fluorbronzen $Cs_{0.4}(Mg,Zn)_{0.4}Cu_{1.6}F_6$. Die inversen Suszeptibilitätskurven (Exper. Teil) verlaufen im gesamten gemessenen Temperaturbereich, mit abnehmender Temperatur zunehmend, zur Abszisse hin gekrümmt. Aus diesem Grund ist eine Auswertung des Hochtemperaturverlaufs nach Curie-Weiss nur mit Vorbehalt möglich. Die erhaltenen Parameter (Tab. 5.5.1) können nur eine Tendenz angeben.

Tab. 5.5.1:
Curie-Weiss-Paramter der Cu(III)-Verbindungen

Verbindung	$\mu_{cw,o}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ_o [K]	Θ [K]
Rb_2KCuF_6	2.83_1		0.5	
$CsZnCuF_6$		2.67_2		-249
$CsMgCuF_6$		2.34_1		-152
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{1.6}F_6$		2.31_3		-266
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cu_{1.6}F_6$		2.42_2		-295

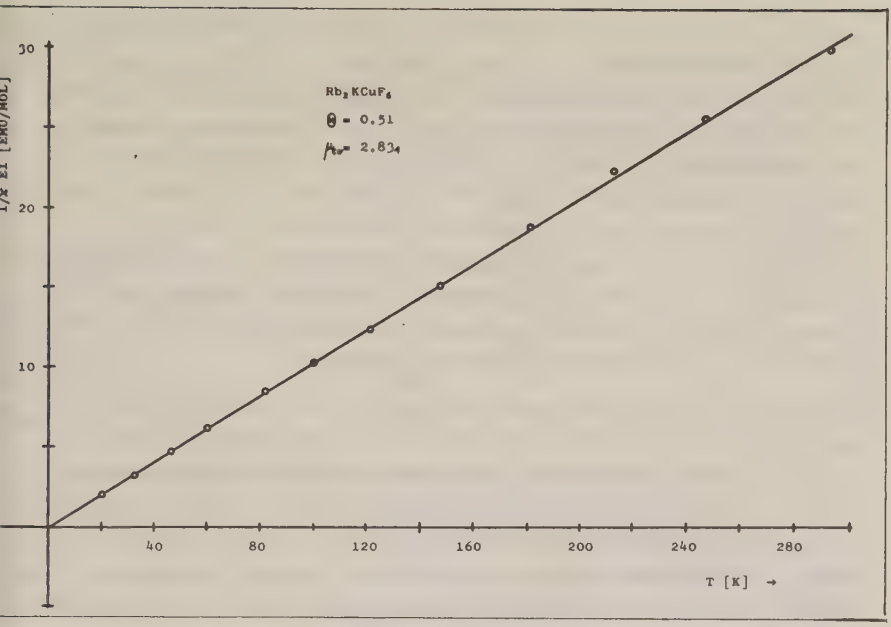


Abb.5.5.1: $1/\chi$-T-Diagramm des Elpasoliths Rb_2KCuF_6

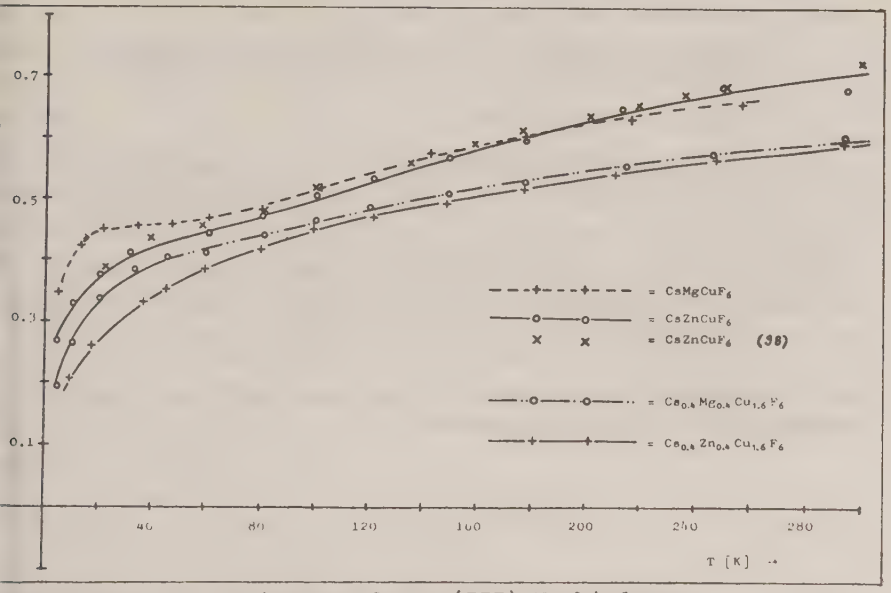


Abb.5.5.2: μ_{red}-T-Diagramm der Cu(III)-Verbindungen

In Abb. 5.5.2 ist der Temperaturverlauf der reduzierten magnetischen Momente $\mu_{red} = \mu_{eff}/\mu_o$ ($\mu_o = \mu_{eff,Rb_2KCuF_6}$) für die Cu(III)-Verbindungen wiedergegeben. Der Magnetismus ist für alle Verbindungen deutlich mit abnehmender Temperatur zunehmend, erniedrigt. Dabei ist die Reduktion der Momente in den Fluorbronzen (≈ 60 % bei RT, ≈20 % bei 4,5K) deutlich stärker als in den Pyrochloren (≈70 % bei RT, ≈ 30 % bei 4,5K). Dies entspricht dem Befund für die anderen, hier untersuchten M(III)-Verbindungen dieser beiden Strukturklassen ebenso, wie der geringere Unterschied zwischen einerseits Mg- und andererseits Zn-Verbindungen.

Den stark reduzierten Momenten der Cu(III)-Verbindungen entsprechen die stark negativen Curie-Weiss-Temperaturen Θ. Dabei dürften noch wesentlich höhere Beträge resultieren, wenn die Auswertung nach Curie-Weiss auf den wirklichen Hochtemperaturbereich ausgedehnt werden könnte. Die noch wesentliche Krümmung der $1/\chi$ -T-Kurven in dem hier untersuchten Bereich ist auch dafür verantwortlich, daß die Curie-Weiss-Momente μ_{cw} deutlich kleiner sind als das Bezugsmoment $\mu_{cw,o}$ (Tab. 5.5.1).

5.6 Magnetisches Verhalten der Cr(III)-Verbindungen

5.6.1 Verbindungen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

Die inversen Suszeptibilitätskurven der Verbindungen $A_{0.4}Mg^{II}_{0.4}Cr_{1.6}F_6$ (A = Cs, Tl, Rb; M(II) = Mg,Zn) (Exp. Teil) verlaufen bis T ≈ 30K nahezu linear. Unterhalb dieser Temperatur zeigen alle Verbindungen einen schwachen Anstieg der inversen Suszeptibilitäten. Das Minimum kann in 1. Näherung als Ordnungstemperatur T_N angesprochen werden (Tab. 5.6.1).

Bei der Auswertung des linearen Verlaufes nach Curie-Weiss ergeben sich folgende Parameter:

Tab. 5.6.1:

Curie-Weiss-Parameter der Cr(III)-Verbindungen

Verbindung	$\mu_{s.o.}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ [K]	T_N [K]	Lit.
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	3.87_3	3.91_1	-114	25	
		3.91_5	-102		(24)
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$		3.87_8	-103	25	
		4.08_4	-112		(24)
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$		3.88_6	- 99	20	
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$		3.91_1	-100	20	
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$		3.84_7	- 93	20	
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$		3.89_3	-102	20	

Die ermittelten Curie-Weiss Momente μ_{cw} liegen nahe bei dem spin-only-Wert $\mu_{s.o.}$. Die Theta-Werte sind negativ, der Absolutbetrag nimmt dabei mit kleiner werdendem Alkaliatom in den Verbindungen leicht ab. Dies entspricht dem Befund für andere hier untersuchte Fluorbronzen (Kap. 5.2-5.5).

In den Abb. 5.6.1 und 5.6.2 ist der Temperaturverlauf der reduzierten magnetischen Momente $\mu_{red} = \mu_{eff}/\mu_{s.o.}$ angegeben. Da das Cr^{3+}-Ion einen $^4A_{2g}$-Grundterm hat, der Bahnbeitrag zum Magnetismus also vernachlässigbar ist, kann als Bezugswert der spin-only-Wert $\mu_{s.o.} \triangleq \mu_o = \sqrt{15} = 3.87_3\ \mu_B$ angenommen werden.

Der Magnetismus ist im gesamten Temperaturbereich, mit abnehmenden Temperaturen zunehmend, erniedrigt. Unterhalb der Ordnungstemperaturen von etwa 25K fällt μ_{red} drastisch von ca. 50 % auf 20 % ab. Dies korrespondiert mit der bei dieser Temperatur auftretenden Änderung im Verlauf der $1/\chi$ -T-Kurven. In Parallelität zu dem kleineren Absolutbetrag der Theta-Werte ist der Magnetismus der Verbindungen mit den kleineren A-Atomen Tl^+ und Rb^+ etwas weniger erniedrigt als bei den Cs-Verbindungen. Unterhalb T ≈ 25K verschwindet dieser Unterschied in der μ_{red}-Kurve.

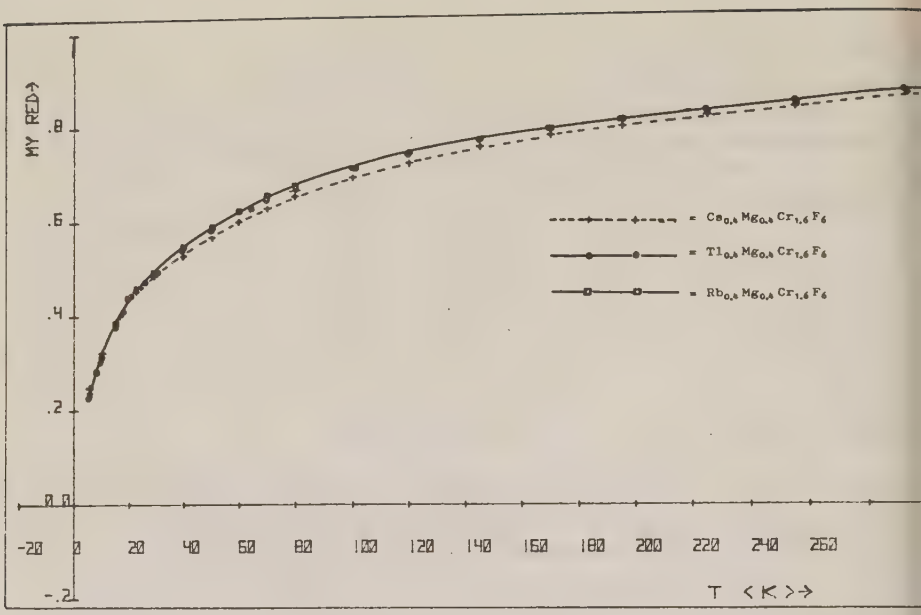


Abb.5.6.1: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

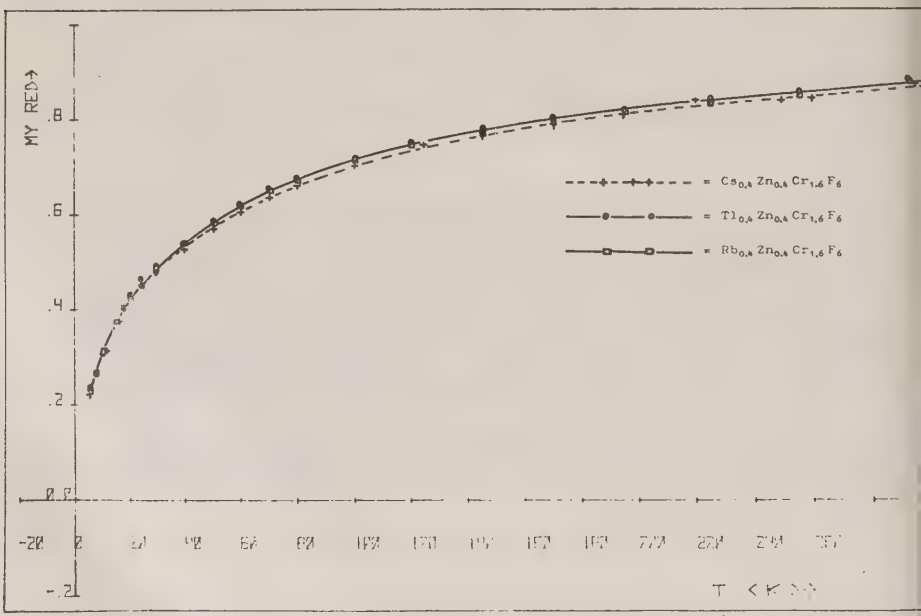


Abb.5.6.2: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

.6.2 Mischkristalle $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_xGa_{1.6-x}F_6$

ei der Auswertung des Hochtemperaturverlaufs der inversen uszeptibilitäten der Mischkristalle $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_xGa_{1.6-x}F_6$ x = 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6) ergeben sich folgende Curie-eiss-Paramter (Tab. 5.6.2):

ab. 5.6.2:

urie-Weiss-Parameter der Cr(III)-Mischkristalle

erbindung	$\mu_{s.o.}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ [K]
$s_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.2}Ga_{1.4}F_6$	3.87_3	3.96_2	- 5
$s_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.4}Ga_{1.2}F_6$		4.05_3	-22
$s_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.8}Ga_{0.8}F_6$		3.79_3	-40
$s_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.2}Ga_{0.4}F_6$		3.78_1	-76
$s_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$		3.91_1	-114

ie ermittelten Curie-Weiss-Momente μ_{cw} liegen nahe beim pin-only-Wert $\mu_{s.o.}$. Die Theta-Werte sind negativ und ehmen mit zunehmender diamagnetischer Verdünnung kleinere

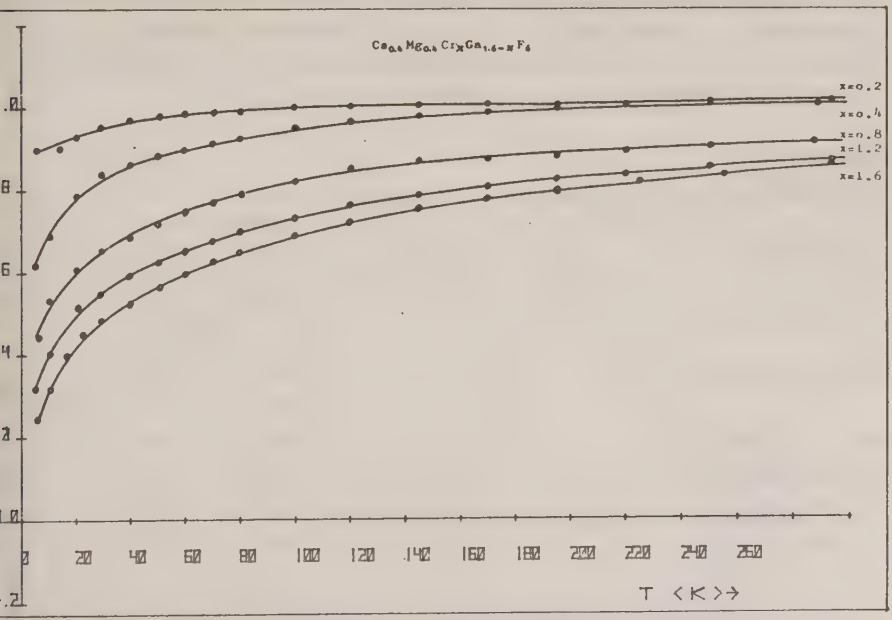


Abb.5.6.3: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_xGa_{1.6-x}F_6$

Absolutbeträge an. Dies macht die Abnahme antiferromagnetischer Wechselwirkungen (d^3-d^3) deutlich. Für die am stärksten magnetisch verdünnte Verbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.2}Ga_{1.4}F_6$ korrespondiert der kleine Wert von Θ = -5K mit dem nahezu temperaturunabhängigen Verlauf der reduzierten magnetischen Momente bei μ_{red} = 1 (Abb. 5.6.3). Mit zunehmender Chromkonzentration x wird der Magnetismus zunehmend erniedrigt, wie es schon in den absolut zunehmenden Θ-Werten zum Ausdruck kommt.

5.7 Magnetisches Verhalten der Fe(III)-Verbindungen

5.7.1 Verbindungen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

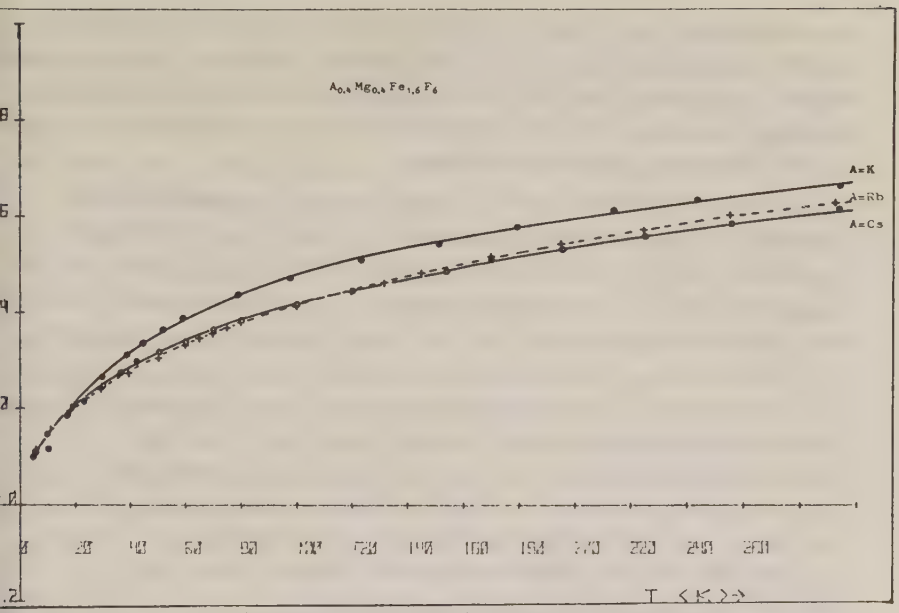
Die inversen Suszeptibilitätskurven der Verbindungen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ (A = Cs, Rb, K; M(II) = Mg,Zn) verlaufen bis T ≈ 80K nahezu linear. Unterhalb dieser Temperatur zeigen alle Verbindungen ein unterschiedlich deutlich ausgeprägtes Minimum. Nach einem schwachen Anstieg der reziproken Suszeptibilitäten sinken diese jedoch - außer bei den Kaliumverbindungen - zu tieferen Temperaturen hin wieder ab. Die Lage des Minimums bzw. des Wendepunktes in den $1/\chi$-T-Kurven markiert eine Ordnungstemperatur T_N, die parallel zur Größe des Alkaliions (Ausnahme: $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$) in den Verbindungen zunimmt (Tab. 5.7.1). Bei der Auswertung des linearen Verlaufs nach Curie-Weiss ergeben sich folgende Paramter:

Tab. 5.7.1:

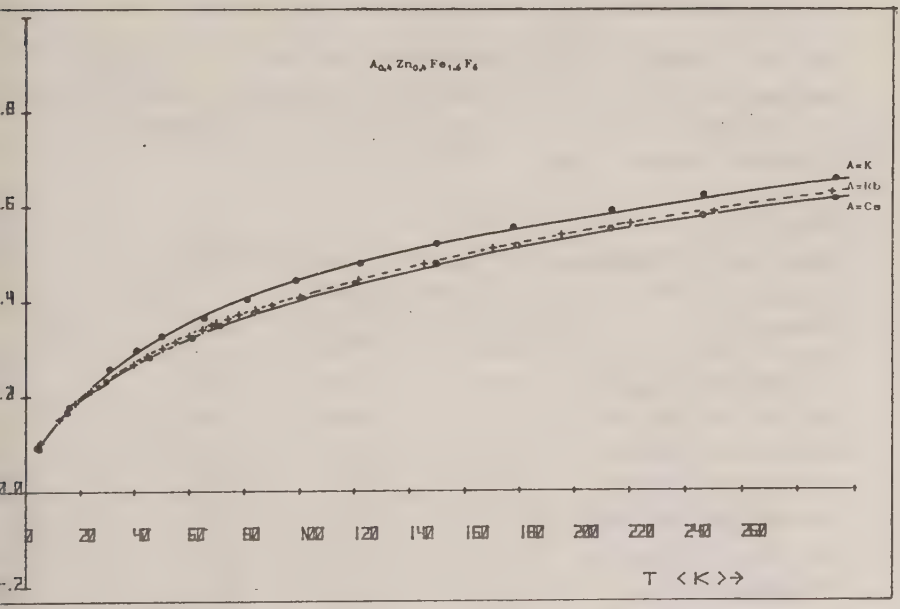
Curie-Weiss-Paramter der Fe(III)-Verbindungen

Verbindung	$\mu_{s.o.}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ [K]	T_N[K]	Lit.
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$	5.916	5.92_5	-473	45	
		6.48_5	-541		(24)
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$		6.29_8	-574	70	
		6.66_6	-607		(24)
$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$		6.71_2	-650	60	
$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$		6.53_7	-611	60	
$K_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$		5.82_9	-332	30	
$K_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$		6.20_0	-455	30	

Die ermittelten Curie-Weiss-Momente μ_{cw} liegen etwas höher als der spin-only-Wert; dies bedeutet einen flacheren Verlauf der



b.5.7.1: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$



b.5.7.2: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

zugehörigen $1/\chi$ -T-Kurven. Die stark negativen Theta-Werte dürften mit einem relativ großen Fehler behaftet sein. Dennoch zeigt sich auch hier die bei den anderen untersuchten Fluorbronzen gefundene Tendenz, daß mit größer werdendem Alkaliatom A die absoluten Beträge zunehmen.

In den Abb. 5.7.1 und 5.7.2 ist der Temperaturverlauf der reduzierten magnetischen Momente $\mu_{red} = \mu_{eff}/\mu_{s.o.}$ aufgetragen ($\mu_o = \mu_{s.o.}$). Der Magnetismus ist im gesamten Temperaturbereich stark erniedrigt. μ_{red} fällt von ca. 60 % bei Zimmertemperatur auf ca. 40 % bei T ≈ 60K ab. Unterhalb T ≈ 60K wird μ_{red} noch einmal drastisch bis auf ca. 10 % bei 4.5K erniedrigt. Dies korrespondiert mit den in diesem Bereich auftretenden Änderungen im Verlauf der $1/\chi$ -T-Kurven. Entsprechend dem kleineren Absolutbetrag der Theta-Werte ist der Magnetismus der K-Verbindungen weniger stark erniedrigt, als derjenige der Rb- und Cs-Verbindungen, deren μ_{red}-Kurven sich in ihrem Verhalten ähneln. Unterhalb T ≈ 60K verschwinden die Unterschiede.

5.7.2 Mischkristalle $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$

Bei der Auswertung des Hochtemperaturverlaufs der inversen Suszeptibilitäten der diamagnetisch verdünnten Mischkristalle $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6) ergeben sich folgende Paramter (Tab. 5.7.2):

Tab. 5.7.2:

Curie-Weiss-Parameter der Fe(III)-Mischkristalle

Verbindung	$\mu_{s.o.}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ [K]	Lit.
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{0.4}Ga_{1.2}F_6$	5.916	5.99_7	-97	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{0.4}Ga_{1.2}F_6$		6.66_6	-101	(24)
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{0.8}Ga_{0.8}F_6$		5.66_3	-171	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{0.8}Ga_{0.8}F_6$		6.85_9	-261	(24)
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.2}Ga_{0.4}F_6$		5.71_4	-293	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.2}Ga_{0.4}F_6$		6.32_4	-353	(24)
$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$		5.92_5	-473	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$		6.29_8	-574	
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$		6.66_6	-607	(24)

In die Tab. 5.7.2 sind auch die Parameter einer früheren Untersuchung (24) der Verbindungen $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$ aufgenommen. Die ermittelten Curie-Weiss-Momente liegen für die Mg-Verbindungen in der Nähe des spin-only-Wertes $\mu_{s.o.}$. Sie sind alle etwa kleiner, als die von Binder (24) für die Zn-Verbindungen ermittelten Werte. Diese stammen aus Messungen in einem höheren Temperaturbereich $80K \leq T \leq 453K$. Dies deutet darauf hin, daß die $1/\chi$ -T-Kurven zu höheren Temperaturen hin noch eine geringe Abflachung erfahren.

Die Theta-Werte sind negativ, die absoluten Beträge nehmen mit zunehmender Konzentration an Fe(III)-Ionen zu. Dies deutet auf zunehmende antiferromagnetische Wechselwirkungen (d^5-d^5) hin. Die Absolutbeträge für Θ sind gegenüber den entsprechend diamagnetisch verdünnten Cr(III)-Verbindungen deutlich erhöht.

Die Abb. 5.7.3 gibt den Temperaturverlauf der reduzierten magnetischen Momente $\mu_{red} = \mu_{eff}/\mu_{s.o.}$ wieder. Entsprechend dem abgestuften Verlauf der inversen Suszeptibilitätskurven und den zunehmenden Θ -Werten wird mit zunehmendem x der Magnetismus zunehmend erniedrigt. Die μ_{red}-Werte sind erheblich kleiner als für die entsprechenden Cr(III)-Fluorbronzen.

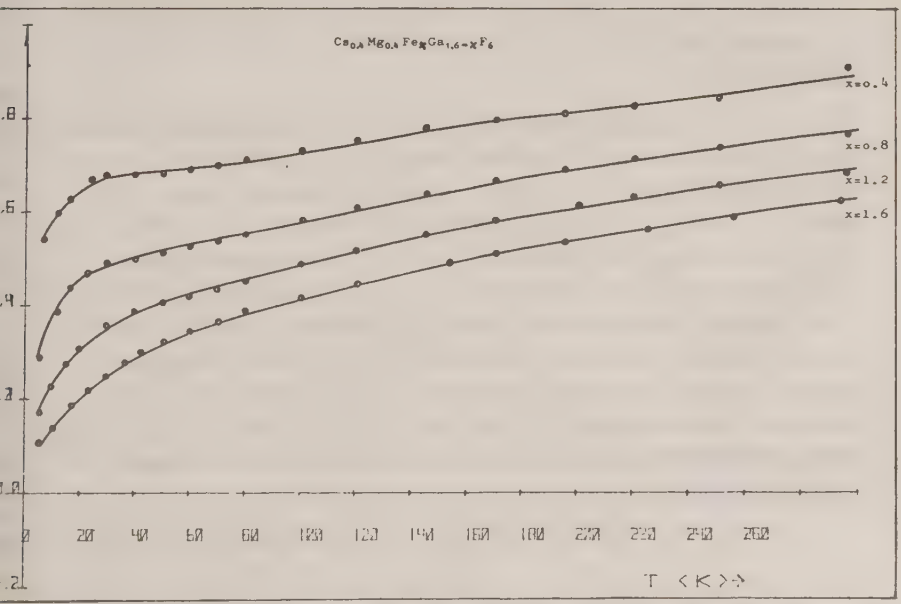


Abb.5.7.3: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$

5.8 Magnetisches Verhalten der V(II)-Verbindungen

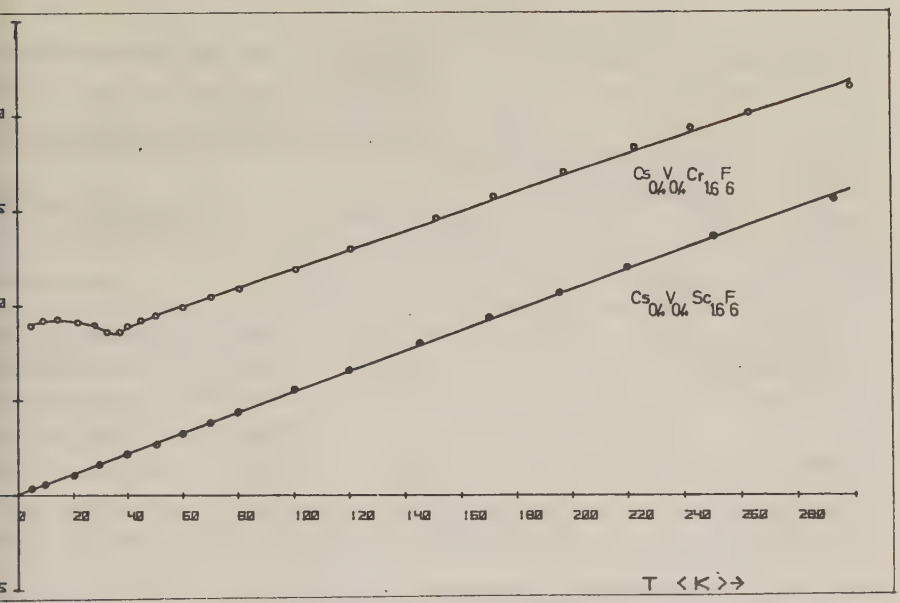
In den Strukturen des modifizierten Pyrochlors und der Fluorbronzen können wegen der von 180° verschiedenen Brückenwinkel eventuell π-Wechselwirkungen eine stärkere Rolle als in den linearen Systemen spielen und entsprechend zum magnetischen Austausch beitragen (8,24,56). Da π-Effekte jedoch stets von den meist viel stärkeren σ-Wechselwirkungen überlagert werden, sind sie schwer zu erkennen. Am günstigsten für den Nachweis von π-Wechselwirkungen sollten Systeme mit schwachem σ-Superaustausch sein, wie er zwischen e_g^o-konfigurierten Ionen auftritt. Um solche Ionen in die genannten Strukturen und die Positionen der zwei- und dreiwertigen Metallionen einzuführen, wurden Verbindungen mit den isoelektronischen d^3-Ionen V^{2+} und Cr^{3+} hergestellt und magnetisch untersucht. Während Pyrochlore und Bronzen mit e_g^o-konfigurierten M^{3+}-Ionen (V^{3+}, Cr^{3+}) schon bekannt waren, ist V^{2+} oder ein anderes e_g^o-Kation M^{2+} in diesen Strukturen bisher nur in Form gemischtvalenter Verbindungen beschrieben worden (33).

5.8.1 V(II)-Fluorbronzen

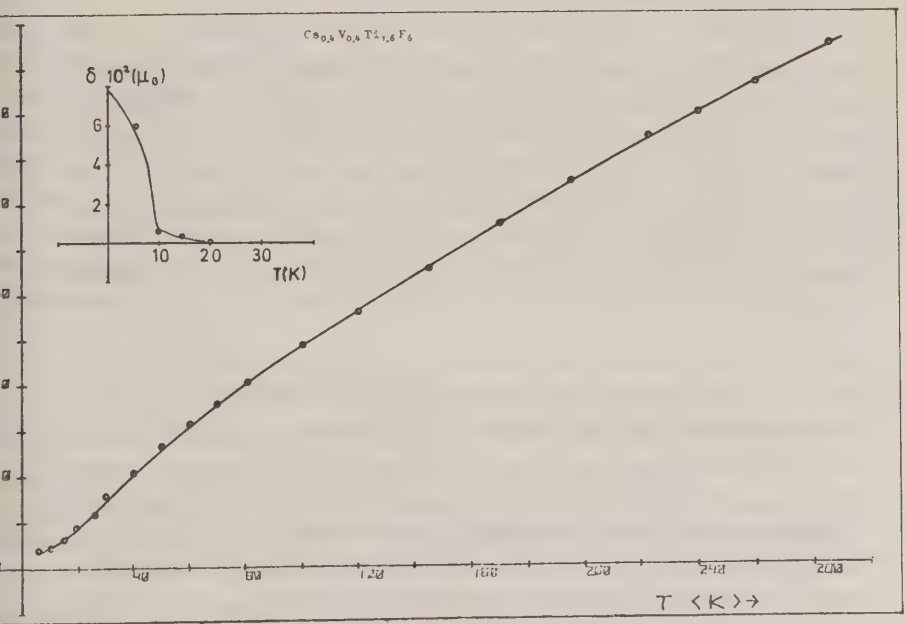
5.8.1.1 Verbindungen $Cs_{0.4}V^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$

In den Abb. 5.8.1 bzw. 5.8.2 sind die inversen Suszeptibilitätskurven für die Verbindungen mit M^{3+} = Sc, Cr bzw. Ti wiedergegeben.

Die nur V^{2+} als paramagnetisches Kation enthaltende Verbindung zeigt linearen $1/\chi$ -T-Verlauf und befolgt praktisch das Curie'sche Gesetz (O = -2K). Das Curie-Weiss-Moment entspricht mit μ_{cw} = 3.83 μ_B recht gut dem spin-only-Wert von $\mu_{s.o}$ = 3.87 μ_B, der für die (mit Cr^{3+} isoelektronische) d^3-Konfiguration (Grundterm $^4A_{2g}$) zu erwarten ist. Wie Abb. 5.8.3 zeigt, bleiben auch die μ_{red}-Werte praktisch konstant bei 1, während sie für die Cr(III)-Verbindung gleicher Konzentration zu tiefen Temperaturen hin abfallen. Die stärkere Erniedrigung für $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$ (Abb. 5.6.1) wird noch übertroffen von der voll d^3-substituierten Bronze $Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6$.



bb.5.8.1: 1/χ-T-Diagramm der Verbindungen $Cs_{0.4}V_{0.4}$(Sc bzw.Cr)$_{1.6}F_6$



bb.5.8.2: 1/χ-T-Diagramm der Verbindung $Cs_{0.4}V_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

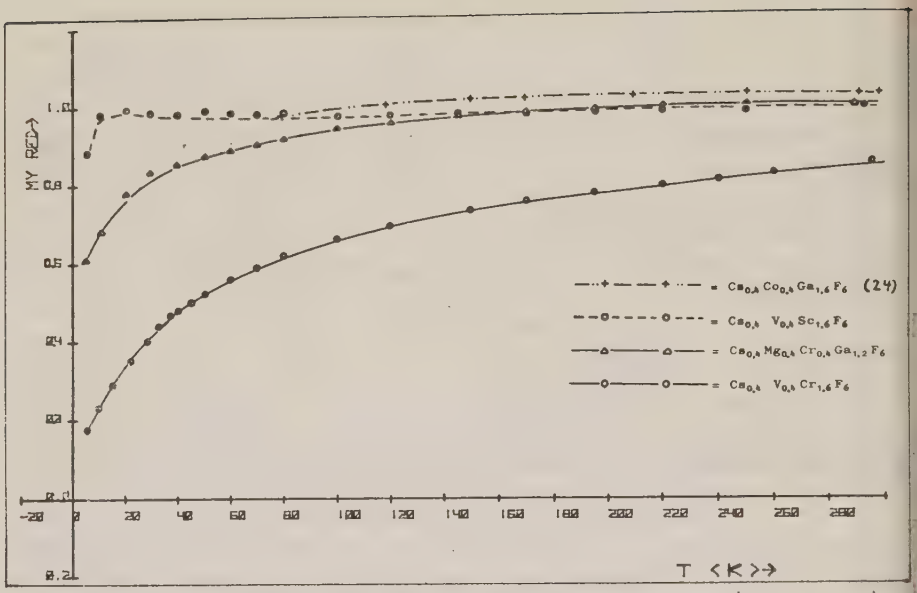


Abb.5.8.3: μ_{red}-T-Diagramm der Verbindungen $Cs_{0.4}V_{0.4}(Sc\ bzw.Cr)_{1.6}F_6$ und $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.4}Ga_{1.2}F_6$

Der Temperaturverlauf der inversen Suszeptibilität von $Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6$ ergibt nach Curie-Weiss ausgewertet Parameter von Θ = -162K und μ_{cw} = 4.07 μ_B. Im Anstieg beider Größen drückt sich der höhere und flachere Geradenverlauf aus, der für antiferromagnetische Wechselwirkungen typisch ist. Bewiesen wird deren Vorliegen durch den bei 40K auftretenden Knick, der als Neelpunkt den Eintritt einer antiferromagnetischen Ordnung signalisiert.

Das $1/\chi$ -T-Diagramm der Verbindung mit Titan(III), $Cs_{0.4}V_{0.4}Ti_{1.6}F_6$, ist nicht mehr linear. Die aus dem "Hochtemperatur"verlauf ermittelten Curie-Weiss-Parameter von Θ = -35K und μ_{cw} = 2.10 μ_B sind daher nur Näherungswerte. Nach $\mu_{ber} = \sqrt{(0.4\ \mu^2_{V^{2+}} + 1.6\ \mu^2_{M^{3+}})/2}$ läßt sich das auf 1 Mol bezogene Erwartungsmoment berechnen. Für M^{3+} = Ti ergibt sich unter Vernachlässigung von Bahnbeiträgen und Beschränkung auf den spin-only-Magnetismus μ_{ber} = 2.32 μ_B.

Zum Vergleich mit den Curie-Weiss-Momenten sind die entsprechend berechneten Werte mit in die Tabellen 5.8.1 und 5.8.2 der V(II)-Verbindungen aufgenommen.

Tab. 5.8.1:
Curie-Weiss-Paramter der V(II)-Fluorbronzen

Substanz	$\mu_{ber}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ[K]	T_N[K]	σ_o bei0K[μ_B]
$Cs_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$	3.06_6	2.98_6	-57		≈0.01
$Rb_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$	3.06_6	3.02_7	-37		≈0.07
$K_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$	3.06_6	3.00_1	-38		≈0.1
$Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6$	3.87_3	4.07_4	-162	40	0
$Cs_{0.4}V_{0.4}Ti_{1.6}F_6$	2.32_4	2.09_7	-35		≈0.07
$Cs_{0.4}V_{0.4}Sc_{1.6}F_6$	3.87_3	3.83_4	- 2		0

Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Verbindungen $Cs_{0.4}V_{0.4}Sc_{1.6}F_6$ und $Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6$, deren Suszeptibilitäten bis zu den tiefsten Temperaturen feldstärkeunabhängig sind, zeigt sich bei $Cs_{0.4}V_{0.4}Ti_{1.6}F_6$ unterhalb 20K Feldstärkeabhängigkeit. Sie rührt von einer schwachen ferromagnetischen Komponente her, deren spontane Magnetisierung σ_o man aus den feldabhängigen Werten $\sigma = \sigma_o + \chi H$ (s. Exp. Teil) durch graphische Extrapolation auf T =0 K ermitteln kann (Abb. 5.8.2). Die so mit wenigen Meßpunkten nur grob bestimmten und daher stark fehlerbehafteten Spontanmagnetisierungen sind ebenfalls in den Tab. 5.8.1 und 5.8.2 angegeben. Für $Cs_{0.4}V_{0.4}Ti_{1.6}F_6$ ergibt sich ein Wert von $\sigma_o \approx 0.07$, der mit zunehmender Temperatur rasch abnimmt und knapp unterhalb 20K schon verschwindet.

5.8.1.2 Verbindungen $A_{0.4}V^{II}_{0.4}V^{III}_{1.6}F_6$

Die inversen Suszeptibilitätskurven der gemischtvalenten Vanadinbronzen $A_{0.4}V^{II}_{0.4}V^{III}_{1.6}F_6$ (A = K,Rb,Cs) in Abb. 5.8.4 verlaufen deutlich gekrümmt. Dies ist - wie bei der vorerwähnten Verbindung mit Ti^{3+} (Grundterm $^2T_{2g}$) - auf den Effekt

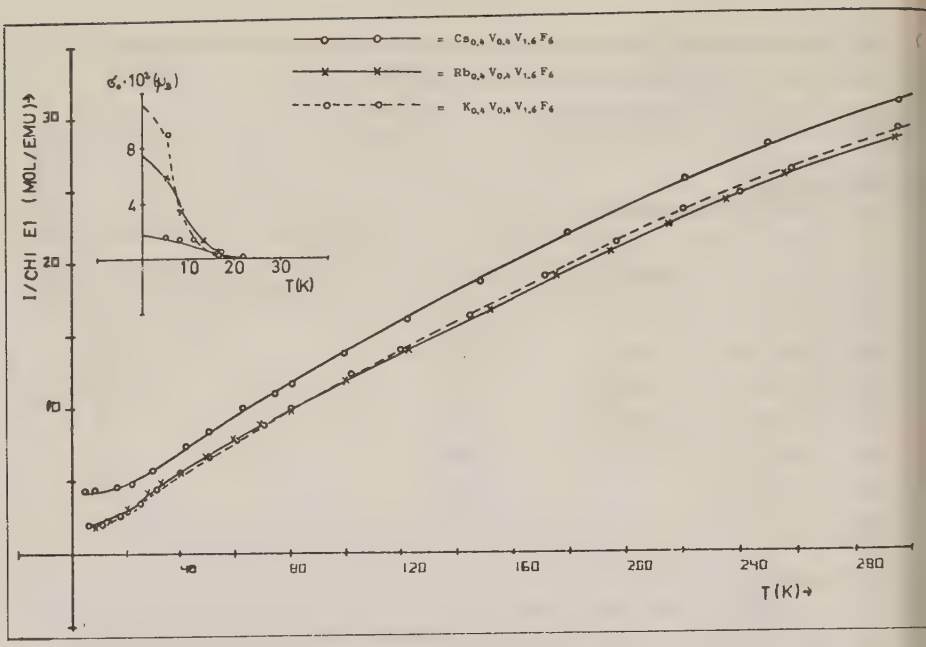


Abb.5.8.4: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$

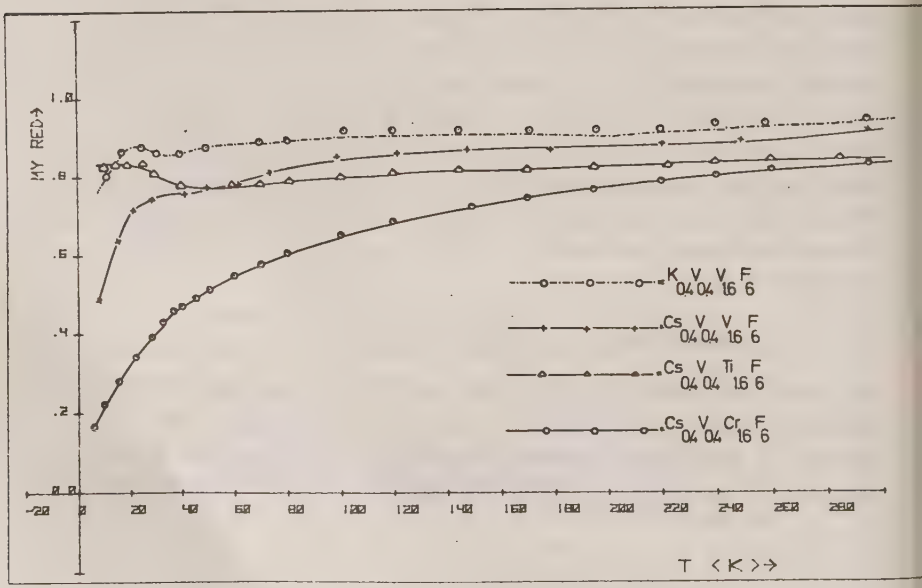


Abb.5.8.5: μ_{red}-T-Diagramm einiger V(II)-Fluorbronzen

von Bahnbeiträgen zurückzuführen, die in diesem Fall durch V^{3+} (Grundterm $^3T_{1g}$) bedingt sind. Trotzdem liegen die aus dem Hochtemperaturverlauf ermittelten Curie-Weiss-Momente nahe dem für reinen Spinmagnetismus berechneten Wert (Tab. 5.8.1). Die Θ-Werte sind negativ, aber ihrem Betrag nach deutlich kleiner, als bei den analogen V(III)-Verbindungen, die die diamagnetischen Ionen Mg^{2+} bzw. Zn^{2+} (Tab. 5.3.2) anstelle von V^{2+} enthalten.

Während die K- und Rb-Verbindung in ihren $1/\chi$ -T-Kurven praktisch zusammenfallen und entsprechend ähnliche Θ-Werte aufweisen, zeigt sich der stärker antiferromagnetische Charakter der Cs-Verbindung in höheren Beträgen für Θ und $1/\chi$. Wie für $Cs_{0.4}V_{0.4}Ti_{1.6}F_6$ wird für alle drei gemischtvalenten Vanadinverbindungen bei den tiefsten Temperaturen Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilitäten beobachtet, die knapp unterhalb 20K verschwindet. Trotz der Unsicherheit in der Bestimmung der spontanen Magnetisierungen läßt sich eine Zunahme von σ_o von der Cs- zur K-Verbindung feststellen (Abb. 5.8.4, Tab. 5.8.1).

Die reduzierten Momente der zuletzt genannten Verbindungen (Abb. 5.8.5) liegen bei etwa 80 % und zeigen nur geringe Temperaturabhängigkeit. Die Kurven verlaufen unterhalb etwa 80K damit deutlich höher, als dies für die entsprechenden Verbindungen mit diamagnetischen Ionen M^{2+} = Mg (Abb. 5.3.7) bzw. Zn (Abb. 5.3.8) der Fall ist. Dies geht parallel zu den schon erwähnten Θ-Beträgen, die für M^{2+} = V kleiner sind, als für Mg und Zn. Danach schwächt V^{2+} den antiferromagnetischen Charakter der Ti(III)- und V(III)-Verbindungen (die bei tiefen Temperaturen ferromagnetische Komponenten aufweisen), während es den der Cr(III)-Analoga verstärkt.

5.8.2 V(II)Pyrochlore

In den Abb. 5.8.6 - 5.8.8 sind die inversen Suszeptibilitätskurven der Verbindungen $CsVM^{III}F_6$ (M(III) = Sc, Ti, V, Cr) wiedergegeben. Für die Verbindungen CsV(Sc bzw. Cr)F_6, in denen alle magnetischen Ionen A-Grundterme haben, sind die Suszeptibilitäten auch bis zu den tiefsten Temperaturen hin feld-

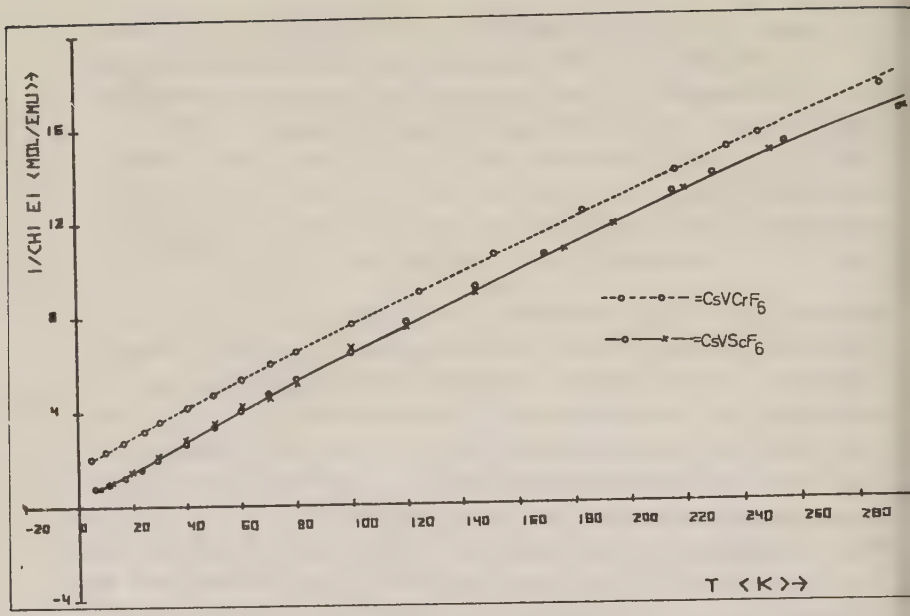


Abb.5.8.6: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindungen $CsV(Sc$ bzw.$Cr)F_6$

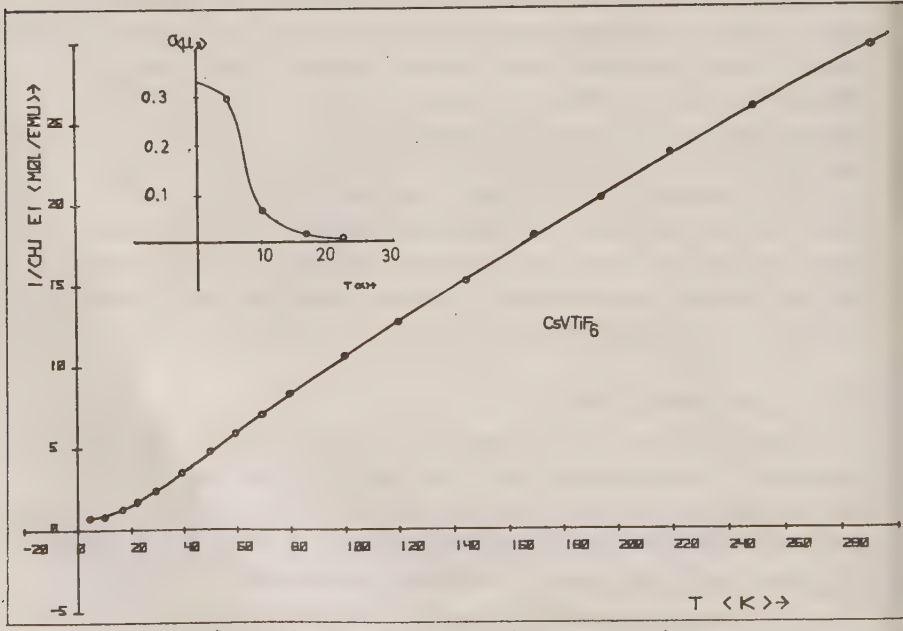


Abb.5.8.7: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindung $CsVTiF_6$

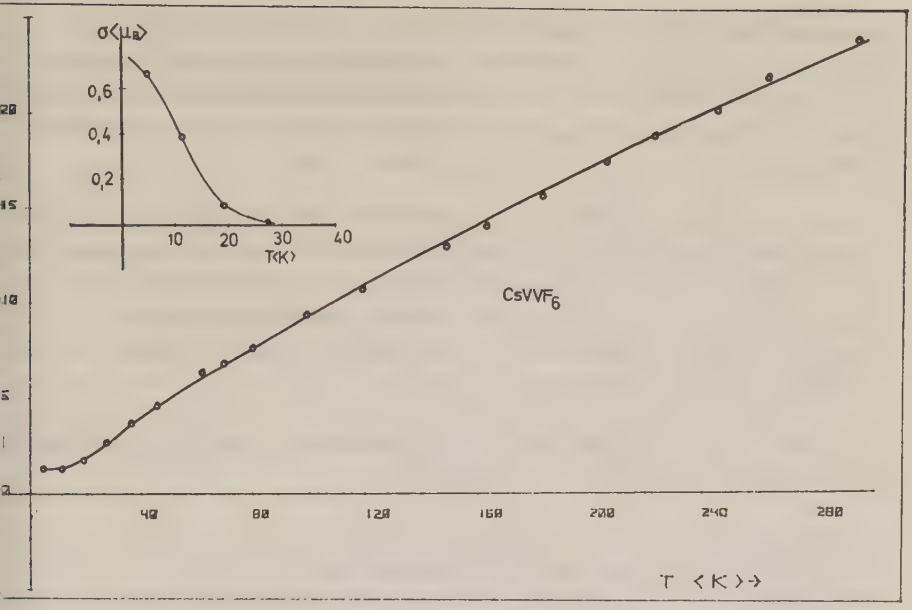


Abb.5.8.8: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindung $CsVVF_6$

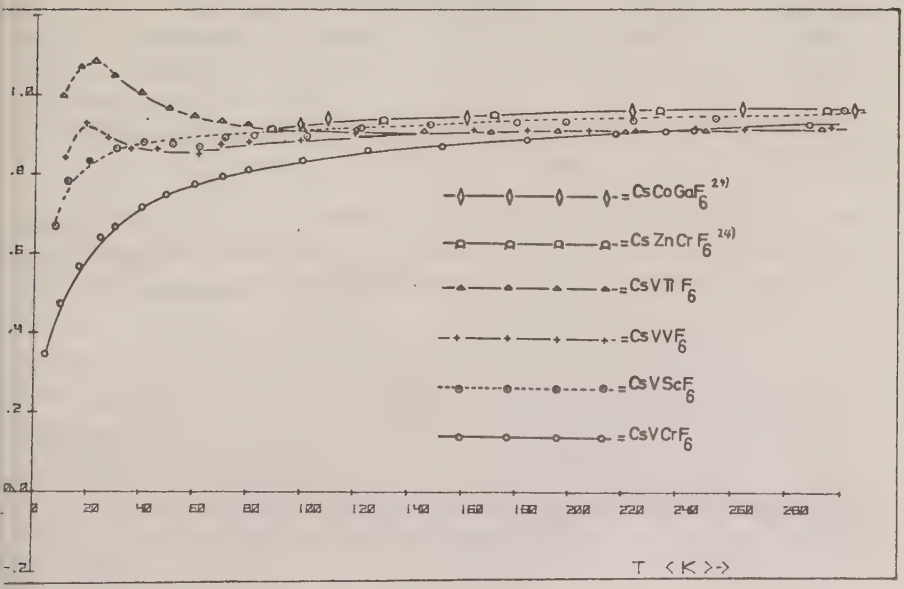


Abb.5.8.9: μ_{red}-T-Diagramm der V(II)-Pyrochlore und der Pyrochlore $CsZnCrF_6$(24) und $CsCoGaF_6$(24)

stärkeunabhängig (s. Exp. Teil). Entsprechend dem Befund bei den Fluorbronzen erscheint dagegen für M(III) = Ti und V bei tiefen Temperaturen eine ferromagnetische Komponente. Der Wert für die Spontanmagnetisierung σ_0 ist um rund eine Zehnerpotenz größer als bei den Fluorbronzen (Tab. 5.8.2).

Diese ferromagnetische Komponente nimmt mit zunehmender Temperatur rasch ab (Abb. 5.8.7 und 5.8.8) und verschwindet für $CsVTiF_6$ bei $T \approx 20K$ und für $CsVVF_6$ bei $T \approx 30K$. Bei diesen Temperaturen findet man auch - entsprechend dem Verhalten der Fluorbronzen - eine Änderung des Krümmungsverlaufs der $1/\chi$-T-Kurven.

In Tab. 5.8.2 sind die aus dem Hochtemperaturverlauf ermittelten Curie-Weiss-Parameter wiedergegeben.

Tab. 5.8.2:
Curie-Weiss-Paramter der V(II)-Pyrochlore

Verbindung	$\mu_{ber}[\mu_B]$	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ [K]	σ_0 bei OK$[\mu_B]$
$CsVScF_6$	3.87_3	3.89_3	-24	0
$CsVTiF_6$	3.00_0	2.79_7	- 4	$\approx$ 0.3
$CsVVF_6$	3.39_1	3.25_1	-24	$\approx$ 0.7
$CsVCrF_6$	3.87_3	3.88_4	-46	0

Die Werte für μ_{cw} liegen nahe bei denen, die man für reinen Spin-Magnetismus errechnet (μ_{ber}).

Der Θ-Wert der diamagnetisch verdünnten Verbindung $CsVScF_6$ liegt mit $\Theta = -24K$ nahe bei denen der entsprechenden diamagnetisch verdünnten Cr(III)-Verbindungen Cs(Mg bzw.Zn)CrF_6 ($\Theta = -16$ bzw. -23 K)(24).

In Abb. 5.8.9 ist der Temperaturverlauf der reduzierten magnetischen Momente μ_{red} aufgetragen. Für $CsVScF_6$ ist bei $T \approx 300K$ $\mu_{red} \approx 1$, fällt bis $T \approx 40K$ auf ca. 90 % ab, um dann bei $T = 4,5K$ bis auf $\approx$ 70 % zu sinken. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die μ_{red}-Werte der Verbindungen $CsZnCrF_6$ (24) und $CsCoGaF_6$ (24) bis 80K (Abb. 5.8.9). Für $CsVCrF_6$ ist

Θ = -46K etwa doppelt so groß wie für die diamagnetisch verdünnte Verbindung $CsVScF_6$. Entsprechend sind die μ_{red}-Werte auch deutlich stärker erniedrigt (≈ 90 % bei RT, ≈ 40 % bei 4.5K) (Abb. 5.8.9).

Für $CsVTiF_6$ und $CsVVF_6$ ist Θ ebenfalls negativ, aber mit kleinen absoluten Werten. Diese sind deutlich niedriger als die Θ-Werte in den entsprechenden diamagnetisch verdünnten Verbindungen Cs (Mg bzw. Zn) TiF_6 (Θ = -23 bzw. -18K) (56) und Cs(Mg.bzw. Zn)VF_6 (Θ = -99 bzw. -91K)(24). Dieser Befund entspricht demjenigen bei den Fluorbronzen $Cs_{0.4}V_{0.4}$ (Ti bzw. V)$_{1.6}F_6$. Entsprechend zeigen die μ_{red}-Werte für T < 100K einen schwachen relativen Anstieg, der für $CsVTiF_6$ sogar deutlich über μ_{red} = 1 hinausgeht (Abb. 5.8.9).

5.9 Magnetisches Verhalten der Verbindungen AMF_4

5.9.1 Verbindungen $ATiF_4$

Da die TiF_6-Oktaeder in den $ATiF_4$-Verbindungen zu $^2_\infty[TiF_{4/2}F_2]$-Schichten verknüpft sind, erwartet man innerhalb dieser Schichten eine Superaustauschwechselwirkung, die zu einer antiferromagnetischen Anordnung der magnetischen Momente führen sollte. Solche Wechselwirkungen sind auch von Schichtstrukturen $A_2M^{II}F_4$ (8) bekannt und bei $AM^{III}F_4$-Typen besonders ausführlich an den Eisenverbindungen untersucht worden (36,63,64,91).

Außer den vorherrschenden Wechselwirkungen in den Schichten der Oktaederverknüpfung gibt es um mindestens eine Größenordnung schwächere Wechselwirkungen zwischen den Schichten. In der $CsFeF_4$-Struktur (13), die für $CsTiF_4$ anzunehmen ist, liegen die Schichten mit ihren Metallatomen direkt übereinander, so daß hier ein Austausch M-F-F-M über zwei Anionen hinweg eintreten kann. Wenn die vermutete $KFeF_4$-Struktur (63) für $KTiF_4$ und $RbTiF_4$ zutrifft, sind für diese Verbindungen noch geringere Wechselwirkungen zwischen den Schichten - also noch ausgeprägteres zweidimensionales Verhalten als beim $CsTiF_4$ - zu erwarten, weil die Schichten gegeneinander versetzt sind und

erst übernächste Schichten identische Orientierung haben (weshalb ja auch die c-Achse verdoppelt ist). Die komplizierte Schichtstruktur des $NaTiF_4$ (97) sollte ebenfalls zu zweidimensionalen Wechselwirkungen führen.

Die Pulversuszeptibilitäten der Verbindungen $NaTiF_4$ und $KTiF_4$ wurden im Bereich von 4-300K gemessen. Für $RbTiF_4$ und $CsTiF_4$ lagen Suszeptibilitätsmessungen nach der Gouy-Methode von 83-453K vor (6,123). Abb. 5.9.1 zeigt den Temperaturverlauf der inversen Suszeptibilitäten bis 300K, die Werte sind feldstärkeunabhängig. Lediglich für $NaTiF_4$ erscheint unterhalb 30K eine schwache Feldstärkeabhängigkeit. Durch Auswertung des angenähert linearen Hochtemperaturverhaltens - für $CsTiF_4$ und $RbTiF_4$ bei $T >$ 300K und für $NaTiF_4$ und $KTiF_4$ im Bereich von 130-300K - wurden die in Tab. 5.9.1 angegebenen Curie-Weiss-Paramter ermittelt.

Tab. 5.9.1:
Curie-Weiss-Paramter der $ATiF_4$-Verbindungen

Verbindung	$\mu_{cw}[\mu_B]$	Θ [K]	$1/C_M$	$T\chi_{max}$ [K]	T_N[K]	$T\chi_{max}/T_N$
$CsTiF_4$	a. 2.4_2	-518	a.1.36_6	≈ 150	≈ 110	1.3_6
	b.>1.6_8		b.2.83_6			
$RbTiF_4$	a. 2.1_4	-317	a.1.74_6	≈ 130	≈ 110	1.3_0
	b.>1.6_2		b.2.83_6			
$KTiF_4$	1.79_5	-209	2.48_1	≈ 80	≈ 45	1.7_7
$NaTiF_4$	1.72_6	-110	2.68_5	≈ 30	≈ 30	1.

Die Curie-Weiss-Temperaturen Θ zeigen stark negative Werte, wie man es für stark antiferromagnetische Verbindungen erwartet. Der absolute Betrag nimmt dabei mit kleiner werdendem Alkaliatom ab.

Entsprechend der geringen Steigung der $1/\chi$ -T-Kurve zeigen $CsTiF_4$ und $RbTiF_4$ sehr hohe Werte für μ_{cw} (a in Tab. 5.9.1), die dadurch verfälscht sein dürften, daß schon der ausgedehnte magnetische Vorordnungsbereich erfaßt wird, in dem das Curie-Weiss-Gesetz nicht mehr anwendbar ist. Dieses Gesetz gilt z. B. für $KFeF_4$ und $RbFeF_4$ erst oberhalb 400K (64).

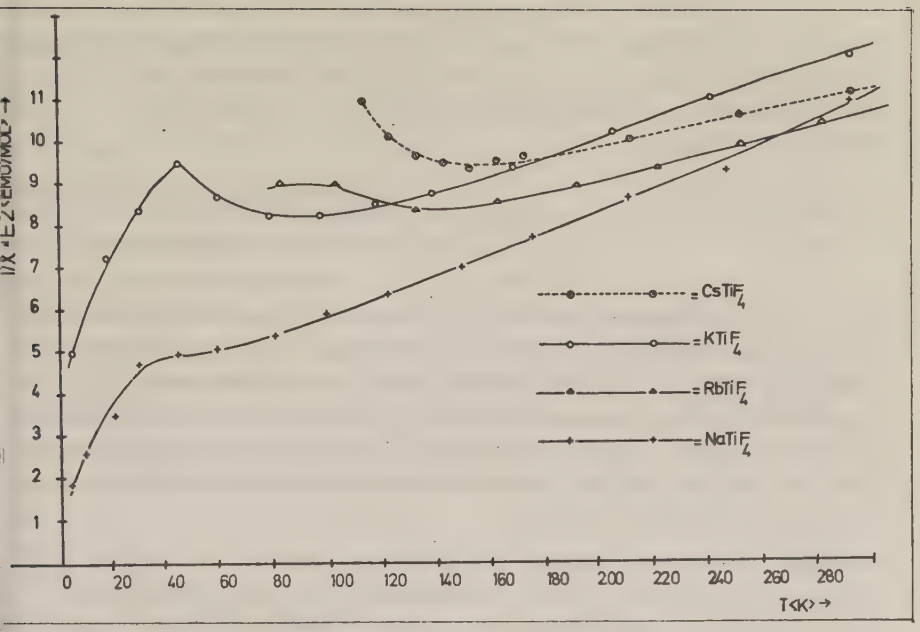


Abb.5.9.1: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindungen $ATiF_4$

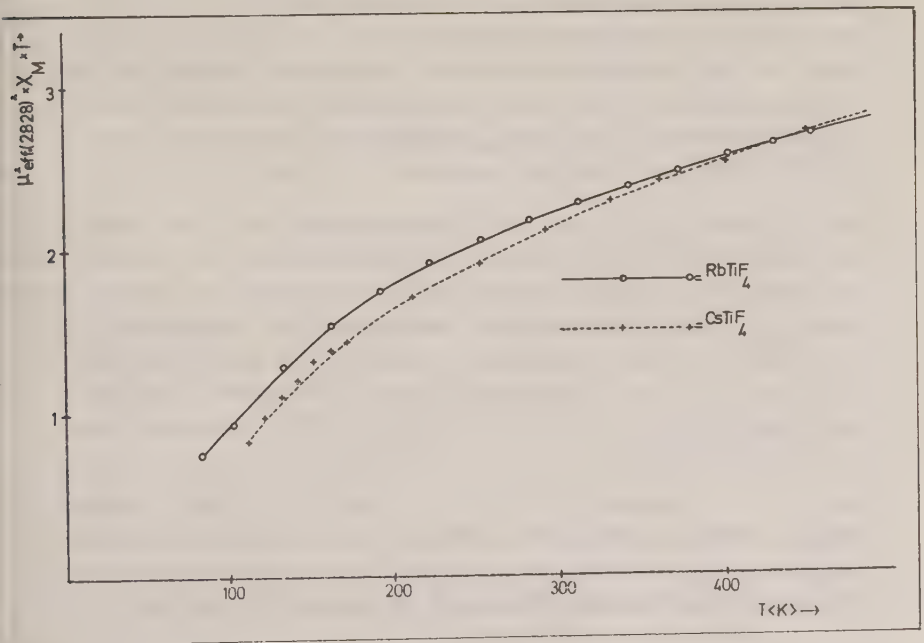


Abb.5.9.2: μ_{eff}^2 als Funktion der Temperatur

Um eine Abschätzung des μ_{cw} für diese Verbindungen zu bekommen, wurden in Abb. 5.9.2 die μ^2_{eff} als Funktion der absoluten Temperatur aufgetragen. Nach dem Curie-Weiss-Gesetz gilt:

$$\mu^2_{cw} = (2.828)^2 \underbrace{\chi_M (T - \Theta)}_{= C_M}$$

C_M = molare Curie-Konstante

Θ = Curie-Weiss-Temperatur

Für $T >> \Theta$ kann Θ im Vergleich zu T vernachlässigt werden und μ^2_{cw} geht in $\mu^2_{eff} = 2.828^2 \chi_M \cdot T$ über. Umgekehrt nähern sich von tiefen Temperaturen her die experimentellen μ^2_{eff} asymptotisch dem idealen Wert = μ^2_{cw} an (64). Der so bestimmte Wert (b in Tab. 5.9.2) ist deutlich niedriger und liegt mit denjenigen für die Na- bzw. K-Verbindung in der Nähe von $\sqrt{3}$, dem spin-only-Wert für d^1.

Unterhalb des angenäherten Curie-Weiss-Verhaltens (Cs,Rb) TiF_4 < 300K; (K,Na) TiF_4 < 150K) beobachtet man eine Abflachung der reziproken Suszeptibilitätskurven. Sie entspricht einem großen Vorordnungsbereich, der im Verein mit dem schwachen Anstieg zum paramagnetischen Curie-Weiss-Bereich für zweidimensionale Antiferromagneten typisch ist. Dieser Verlauf mündet in ein breites Minimum der reziproken Suszeptibilität (entsprechend χ_{max}), das allerdings bei $NaTiF_4$ nur noch schwach ausgeprägt ist. $T_{\chi_{max}}$ ergibt sich als ungefähr proportional zum Absolutbetrag von Θ (Tab. 5.9.1).

Bei Pulvermessungen wird oft - insbesondere für das Ising-Modell des ebenen quadratischen Antiferromagneten (64) - der Punkt der maximalen Steigung (Wendepunkt) in den $1/\chi$ -T-Kurven unterhalb $T_{\chi max}$ als Ordnungspunkt (Neeltemperatur) interpretiert. Diese Werte T_N sind ebenfalls in Tab. 5.9.1 eingetragen. Wie für 2-dimensionale Antiferromagneten zu erwarten, ist das Verhältnis $T_{\chi max}/T_N$ deutlich größer als für 3-dimensionale Antiferromagneten (1.05-1.1) (50,64).

Wie schon von Weißenhorn (123) für $CsTiF_4$ und $RbTiF_4$ festgestellt, nimmt in der Reihe $ATiF_4$ (A = Cs,Rb,K,Na) die Neeltemperatur T_N und der Absolutbetrag des Curie-Weiss-Wertes Θ mit kleiner werdendem Alkaliatom ab, obwohl auch die Zell-

dimensionen in Richtung der zweidimensionalen Oktaederverknüpfung abnehmen. Von daher wäre eher eine Zunahme des Superaustausches zu erwarten und damit auch dieser Größen, die in erster Näherung ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen darstellen. Als Erklärung bietet sich an, daß beim Übergang von der Cs- zur Na-Verbindung der Ti-F-Ti-Winkel immer mehr von 180° abweicht und somit der σ -Superaustausch zunehmend behindert wird. Derartige Verhältnisse sind unlängst bei den Chromverbindungen $ACrF_4$ zunächst vermutet (79) und dann bestätigt (14,80) worden. Hier läßt die beobachtete Symmetrieerniedrigung tetragonal ($CsTiF_4$) → rhombisch ($NaTiF_4$) eine ähnliche Deutung zu. Jedenfalls ist der tiefste Ordnungspunkt für $NaTiF_4$ (≈ 30K) in Einklang mit der Ti-F-Ti-Winkelung von etwa 130°, die für die angenähert hexagonal dichtest gepackte α-$NaTiF_4$-Struktur (97) typisch ist und als untere Grenze für die Brückenwinkel in den $ATiF_4$-Verbindungen gelten kann.

5.9.2 Verbindungen $ACoF_4$

Nach den röntgenographischen, ligandenfeld- und infrarotspektroskopischen Befunden ist für die $ACoF_4$-Verbindungen ein ähnliches magnetisches Verhalten wie für die analogen Titanverbindungen zu erwarten, unter Berücksichtigung allerdings des größeren Co^{3+}-Spins. Die Abb. 5.9.3 und 5.9.4 zeigen den Temperaturverlauf der inversen Suszeptibilitäten.

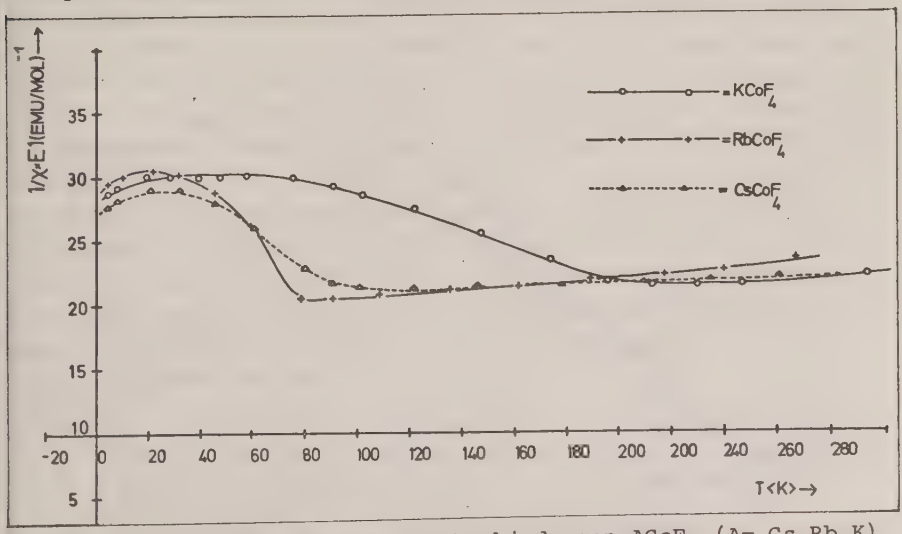


Abb.5.9.3: 1/χ-T-Diagramm der Verbindungen $ACoF_4$ (A= Cs,Rb,K)

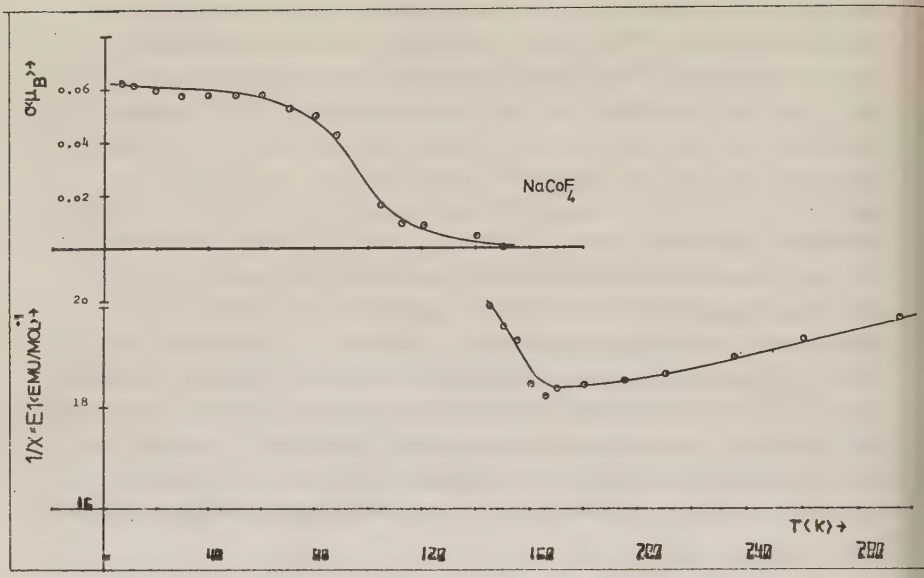


Abb.5.9.4: $1/\chi$-T-Diagramm und Magnetisierung σ für $NaCoF_4$

Der flache und noch gekrümmte Verlauf im Hochtemperaturbereich läßt keine Auswertung nach Curie-Weiss zu. Daher wurden nach dem im vorigen Kapitel (5.9.1) erwähnten Extrapolationsverfahren der μ^2_{eff} (Abb. 5.9.5) die in Tab. 5.9.2 als "μ_{cw}" bezeichneten Momente abgeschätzt.

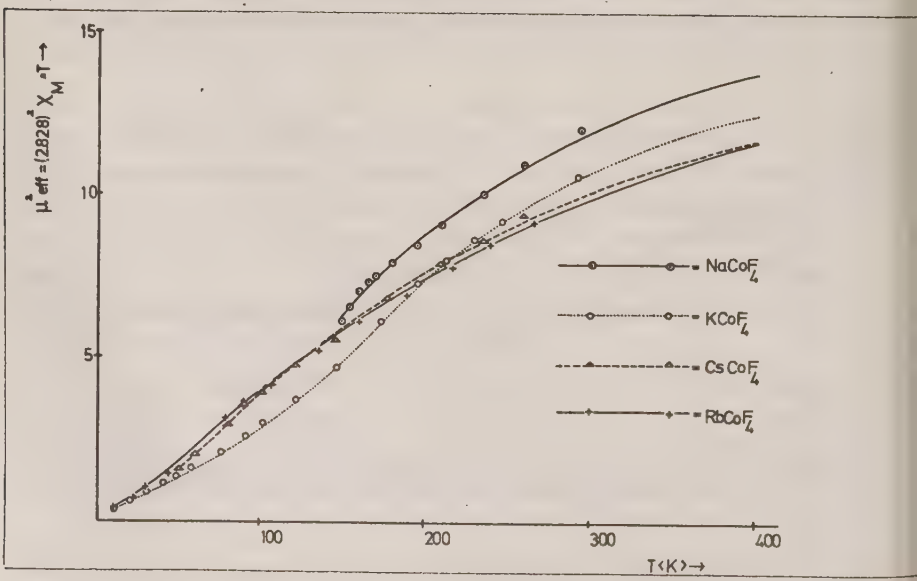


Abb.5.9.5: μ^2_{eff} als Funktion der Temperatur

Tab. 5.9.2:
Curie-Weiss-Parameter der $ACoF_4$-Verbindungen

Verbindung	$\mu_{cw}[\mu_B]$	C_M	$T_{\chi max}[K]$	$T_N[K]$	$T_{\chi max}/T_N$	σ_0 bei OK $[\mu_B]$
Cs_2KCoF_6	5.54					
$CsCoF_4$	> 3.4	1.4_6	≈ 100	≈ 60	1.6_7	
$RbCoF_4$	> 3.4	1.4_7	≈ 80	≈ 60	1.3_3	
$KCoF_4$	> 3.5	1.5_5	≈ 205	≈ 130	1.5_8	
$NaCoF_4$	> 3.7	1.7_1	≈ 165	≈ 150	1.1	≈ 0.06

Die so ermittelten magnetischen Momente "μ_{cw}" sind gegenüber dem Elpasolith Cs_2KCoF_6 stark erniedrigt. Ein ausgedehnter Bereich magnetischer Vorordnung führt zu relativ breiten Minima der reziproken Suszeptibilität bei $T_{\chi max}$ (Tab. 5.5.2). In die Tabelle sind zusätzlich noch die Werte für den Punkt T_N maximaler Steigung unterhalb $T_{\chi max}$ und die Werte für das Verhältnis $T_{\chi max}/T_N$ eingetragen. Dieses ist ähnlich, wie für die 2-dimensionalen Antiferromagneten $ATiF_4$ gefunden wurde (siehe 5.9.1). In beiden Fällen ist $T_{\chi max}/T_N$ für die Na-Verbindung mit Abstand am kleinsten.

5.9.2.1 Cs-,Rb-,K-Verbindungen

Für diese Verbindungen sind die Suszeptibilitäten feldstärkeunabhängig. Der prinzipielle Verlauf der $1/\chi$ -T-Kurven stimmt bei allen drei Verbindungen überein. Die magnetischen Momente sind im gesamten Temperaturbereich im Vergleich zum Elpasolith Cs_2KCoF_6 (Normalverhalten) stark erniedrigt. Jedoch liegen die Neeltemperaturen für $RbCoF_4$ (≈ 80K) und $CsCoF_4$ (≈ 100K) viel tiefer als für $KCoF_4$ (≈ 205K). Diese Verbindung hat somit einen ähnlich hohen Neelpunkt wie $KFeF_4$ (222K) (64). Da schon an anderer Stelle gezeigt wurde, daß die Stärke der magnetischen Kopplung von Fe^{3+}- und Co^{3+}-Ionen in oktaedrischen Fluorverbindungen recht ähnlich ist (62), stützt dies die unter 2.2.2 gemachte Vermutung, daß $KCoF_4$ wie $KTiF_4$ im $KFeF_4$-Typ kristallisiert.

Der sehr ähnliche Verlauf der Kurven für $CsCoF_4$ und $RbCoF_4$ mit viel schärferem Knick und tieferen Neeltemperaturen macht einerseits wahrscheinlich, daß die Rubidium- und Cäsiumverbindung miteinander isostrukturell sind, andererseits aber - zumindest in der Winkelung der Oktaederverknüpfung - doch beträchtlich von der Struktur der Kaliumverbindung abweichen.

5.9.2.2 $NaCoF_4$

Die ebenfalls antiferromagnetische Verbindung $NaCoF_4$ hat einen niedrigeren Neelpunkt ($\approx$ 165K) als $KCoF_4$. Dies ist in Einklang mit den kleineren Co-F-Co-Winkeln, die im isostrukturellen $NaTiF_4$ bei etwa 130° liegen. Jedoch liegt der Neelpunkt noch deutlich über denjenigen der Verbindungen $Rb(Cs)CoF_4$.
Wie auch beim $NaTiF_4$ werden unterhalb des Neelpunktes die Suszeptibilitäten feldstärkeabhängig. Diese Feldstärkeabhängigkeit ist hier jedoch wesentlich stärker als beim $NaTiF_4$. Die beobachtete Magnetisierung variiert stark mit der Temperatur (Abb. 5.9.4). Durch graphische Extrapolation auf T = OK erhält man einen Wert für die Spontanmagnetisierung von $\sigma_0 \approx 0.06\ \mu_B$.

6. Magnetismus und Struktur

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß die magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallfluoriden außer von der Elektronenkonfiguration der Ionen wesentlich von den Strukturverhältnissen abhängen (8). Nur bei Inselstrukturen mit isolierten MF_6-Oktaedern - die KZ6 herrscht bei diesen Systemen vor - wird in der Regel näherungsweise spin-only-Verhalten beobachtet. In höher aggregierten Strukturen tritt fast durchweg, zumindest bei tiefen Temperaturen, erniedrigter Magnetismus auf, der auf magnetische Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Von seiten der Strukturen sind für die Intensität solcher Wechselwirkungen, die nach der Höhe der Neel-Temperatur (T_N) für den Eintritt einer magnetischen Ordnung beurteilt werden kann, vor allem Art und Winkelung der Oktaederverknüpfung bestimmende Faktoren. So geht z. B. in der Reihe der

erbindungen FeF_3 (8,53), $KFeF_4$ (63) und K_2FeF_3 (63,119a) it abnehmender Eckenverknüpfung der Oktaeder von drei auf ine Dimension auch eine deutliche Abnahme der Neel-Temperaturen einher:

imension der Verknüpfung	Verbindung	T_N [K]	Fe-F-Fe (Mittelwert)°
3	FeF_3 (8,53)	394	150
2	$KFeF_4$ (63)	230	168
1	K_2FeF_5 (63,119a)	100	170

ie Bedeutung der Winkelung in der Oktaederverknüpfung für ie Stärke der magnetischen Wechselwirkungen zeigt schon er Vergleich der offensichtlich besonders günstigen linearen nordnung M-F-M in den Perowskiten mit der stark gewinkelten erknüpfung von 90 bzw. 130° in den Rutilen. So erklärt sich ie Tatsache, daß die formal diamagnetisch verdünnten ternären luoride AMF_3 wesentlich höhere Neelpunkte (bis zu 300K) aufeisen, als die ihnen zugrunde liegenden binären Fluoride Neeltemperaturen zwischen 50-90K) (8).

.1 Superaustausch-Mechanismus

ür die Erklärung dieser Phänomene ist die Art der Wechselirkung und der Mechanismus der magnetischen Kopplung von ntscheidender Bedeutung. In den meisten Fällen, so auch in en in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen vom Typ des odifizierten Pyrochlors und der Fluorbronzen (vgl. Kap. 2 nd 3), liegen die paramagnetischen Kationen so weit auseinnder, daß keine direkte Wechselwirkung zwischen ihnen möglich st. Von Kramers (84) stammt der Gedanke, daß die zwischen en Kationen liegenden Anionen eine Wechselwirkung, die er uperaustausch nannte, vermitteln könnten. Diese Kopplung ommt durch einen kovalenten Bindungsanteil zwischen Anion nd Übergangsion zustande, der partiell auch bei den sonst tark ionogenen Fluorverbindungen vorliegt. Als Orbitale ommen für diese Bindung vor allem die höher gelegenen t_{2g}-Zustände der d-Niveaus der Kationen in Frage, deren aximale σ-Überlappung mit einem p-Orbital des Anions sich

bei kolinearer Anordnung M-F-M ergibt.

Die an einer solchen Bindung beteiligten Elektronen sind nun gleichzeitig dem Pauli-Prinzip und der Hund'schen Regel unterworfen. Dadurch kommt es bei symmetrischer Überlappung mit beidseitig leeren oder auch beidseitig halbbesetzten e_g-Orbitalen jeweils zu einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den resultierenden Gesamt-Spins der Kationen (Abb. 6.1.1).

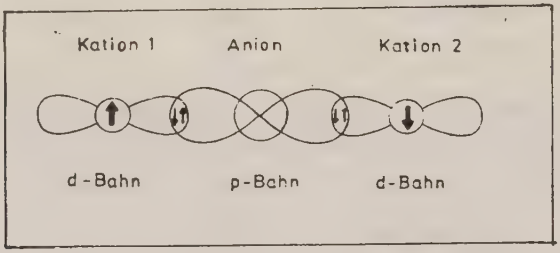


Abb. 6.1.1: Superaustausch über partielle σ-Bindungen; Antiferromagnetische Kopplung (8,24)

Nur bei unsymmetrischer Überlappung mit leeren e_g-Orbitalen auf der einen, aber halbbesetzten auf der anderen Seite des Anions, resultiert eine ferromagnetische Kopplung (Abb. 6.1.2), die bei strenger Wiederholung der genannten Anordnung auch makroskopisch zu Ferromagnetismus führt.

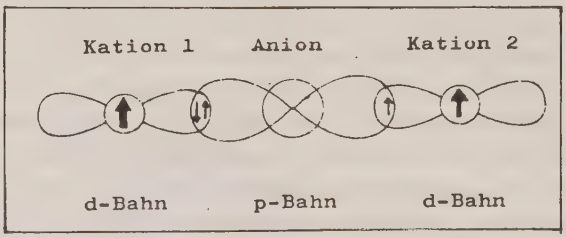


Abb. 6.1.2: Superaustausch über partielle σ-Bindungen; Ferromagnetische Kopplung (8,24)

Bei gewinkelten M-F-M-Brücken wird die σ-Kopplung um so schwächer, je mehr sich der Winkel 90° nähert. Dann überlappen nämlich mit den Kationenorbitalen zwei verschiedene, senkrecht aufeinander stehende p-Orbitale des Anions, deren Elektronenspins nicht mehr über das Pauli-Prinzip miteinander korreliert sind.

Dafür sollte aber mit einer Winkelannäherung an 90° ein Superaustausch über partielle π-Bindungen - zumindest relativ zum σ-Effekt - an Einfluß gewinnen (Abb. 6.1.3; Die Überlappung mit p_z senkrecht zur Zeichenebene bleibt konstant). Wiederum können Pauli-Prinzip und Hund'sche Regel eine Kopplung der Kationenspins nach dem geschilderten Muster bewirken.

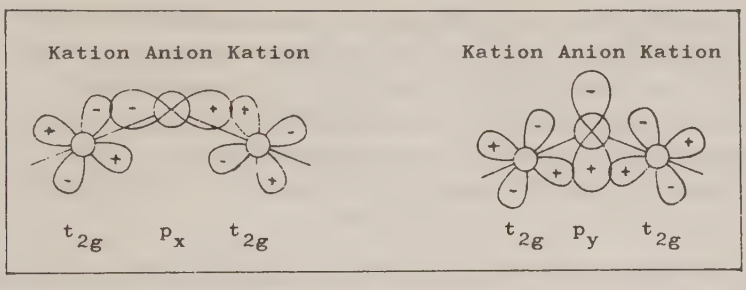


Abb. 6.1.3: Superaustausch über partielle π-Bindungen (8,24)

Voraussetzung für Superaustausch ist neben der geeigneten Verbrückung der Kationen das Vorhandensein leerer oder halbbesetzter d-Orbitale. Bei vollbesetzten t_{2g}-Orbitalen entfällt somit auch die Möglichkeit einer π-Kopplung; auch sonst dürfte sie gegenüber σ-Kopplungen bei den Fluoriden nicht sehr stark ins Gewicht fallen.

Bei modifizierten Pyrochloren und Fluorbronzen mit e_g^o-konfigurierten dreiwertigen Kationen (V^{3+}, Ti^{3+}) hatten sich jedoch Hinweise auf eine solche unsymmetrische, also ferromagnetische π-Kopplung ergeben (24,56,62). Durch Untersuchung weiterer magnetisch konzentrierter Pyrochlore und Fluorbronzen mit e_g^o-konfigurierten, auch zweiwertigen Kationen wurden diese Hinweise hier ergänzt.

6.1.1 Ziel der Untersuchungen

Der Superaustausch hängt also wesentlich ab von
1. der Elektronenkonfiguration der beteiligten Kationen,
2. den geometrischen Gegebenheiten der Struktur.

Durch Variation des Übergangsmetallions in der gleichen Struktur kann der Einfluß der Elektronenkonfiguration untersucht werden. In dieser Arbeit geschieht dies v. a. unter Einbeziehung von Übergangsmetallionen in weniger stabilen Oxydationsstufen (V^{2+}, Ti^{3+}, Co^{3+}, Cu^{3+}) und Ausdehnung der Messungen auf unterhalb 80K. Beim Vergleich der Wechselwirkungsintensität untereinander und mit bereits vorliegenden Ergebnissen wird die problematische Frage der "wechselwirkungsfreien" Vergleichssubstanz weiterverfolgt.

Durch Variation des Verbindungstyps eines gleichbleibenden Übergangsmetallions kann der Einfluß der Struktur untersucht werden (z. B. Co(III)-Pyrochlore, Co(III)-Fluorbronzen, $ACoF_4$-Verbindungen). Weiterhin wird der Einfluß geringer Variationen innerhalb der Fluorbronzestruktur auf die magnetischen Wechselwirkungen durch den Einbau verschiedener A-Kationen (Cs, Tl,Rb,K) diskutiert.

Anschließend wird der Versuch gemacht, durch Vergleich geeigneter theoretischer Modelle mit den Messungen an verschieden stark diamagnetisch verdünnten Fluorbronzen und AMF_4-Verbindungen, Beziehungen zwischen quantitativen Abschätzungen der Austauschintegrale und den relativen Wechselwirkungsintensitäten der Ionen, wie sie in der Größe der reduzierten Momente μ_{red} zum Ausdruck kommen, herzustellen.

.2 Superaustausch in den modifizierten Pyrochloren und Fluorbronzen

.2.1 Superaustausch in Abhängigkeit vom Übergangsmetallion

.2.1.1 Pyrochlore

n Abb. 6.2.1 sind die μ_{red}-Kurven der hier dargestellten nalbmagnetischen" Zn-Verbindungen zusammengestellt. Die nalogen Mg-Verbindungen weichen in ihrem μ_{red}-Verlauf nur eringfügig von den Zn-Verbindungen ab, die Abstufung mit $^{3+}$ bleibt erhalten (vgl. Kap. 5.2-5.8). Zum Vergleich wurden sVScF$_6$ und CsNiGaF$_6$ mit eingezeichnet. Wegen der gleichen truktur kann die Abstufung der reduzierten Momente μ_{red} nur om paramagnetischen Kation selbst abhängen.

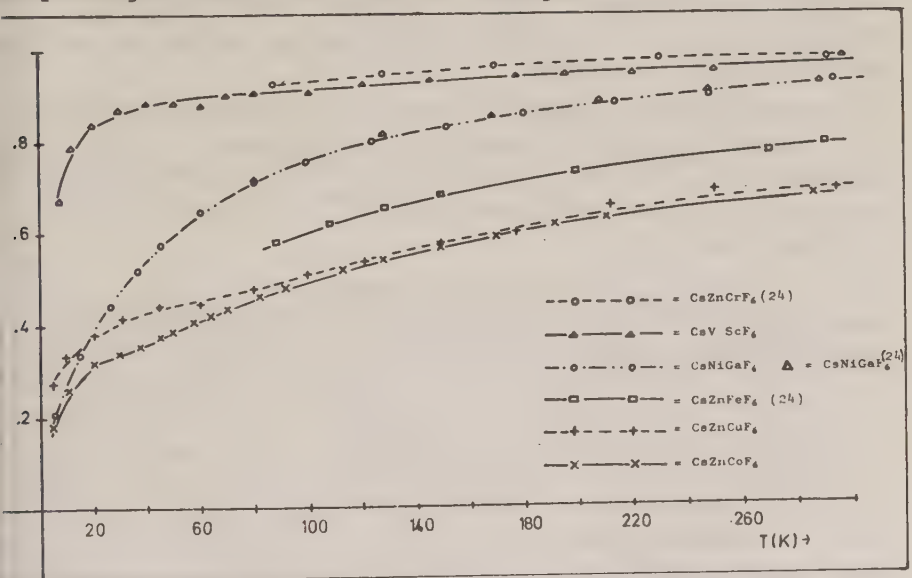


Abb.6.2.1: μ_{red}-T-Diagramm der 'halbmagnetischen' Pyrochlore

rwartungsgemäß ist die Reduktion der Momente für die V(II)-erbindung ($t_{2g}^3 e_g^o$) relativ gering im Vergleich zu den erbindungen mit e_g^2-konfigurierten Ionen. Ihr Magnetismus cheint jedoch geringfügig stärker erniedrigt, als dies für ie isoelektronische Cr(III)-Verbindung, wenigstens bis 80K 24) herab, der Fall ist. Mit der größeren Ladung und dem

kleineren Radius der Cr^{3+}-Ionen ($r_{Cr^{3+}} = 0.615$; $r_{V^{2+}} = 0.79$ Å) (106) wäre allerdings die umgekehrte Reihenfolge besser in Einklang. In Übereinstimmung mit der Erwartung sind die Momente für das kleinere und höher geladene Cu^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^2$) viel stärker erniedrigt, als für das isoelektronische Ni^{2+} in diesem Gitter. Bei den tiefsten Temperaturen ($T < 20K$) kommt es allerdings zu einer Überschneidung, in der sich aber eventuell eine Nullfeldaufspaltung "verfälschend" bemerkbar macht (vgl. Kap. 5.5), die wegen der größeren Dq-Werte beim dreiwertigen Cu^{3+} nicht auftritt.

Obwohl das Cu^{3+}-Ion ($r = 0.57$ Å (15)) auch noch kleiner ist als das Co^{3+}-Ion ($r = 0.61$ Å (106)) ist, sind die Momente der Cu-Verbindung etwas weniger reduziert, als die der analogen Co-Verbindung ($t_{2g}^4 e_g^2$). Bei dieser dürfte sich ein gewisser π-Beitrag im Superaustausch bemerkbar machen, der bei Cu(III) nicht möglich ist.

Die Momente beider Verbindungen sind jedoch stärker reduziert als die der analogen bis herab zu 80K untersuchten Fe(III)-Verbindung ($t_{2g}^3 e_g^2$) (24). Dies dürfte auf die kleineren Radien der genannten Ionen im Vergleich zu Fe^{3+} ($r = 0.645$ Å (106)) zurückzuführen sein.

Stellt man die μ_{red}-Werte den Θ - (bzw. $\Theta - \Theta_0$) - Werten gegenüber, resultiert für beide Größen dieselbe qualitative Reihenfolge:

μ_{red}	:	Cr^{3+}	> V^{2+}	> Ni^{2+}	> Fe^{3+}	> Cu^{3+}	> Co^{3+}
$\Theta - \Theta_0$/K:		-23	-24	-100	-188	-249	-250

6.2.1.2 Fluorbronzen

Abb. 6.2.2 zeigt die μ_{red}-Kurven der Fluorbronzen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$, die sich unter Erhaltung der Abstufung mit M(III) nur geringfügig von den Zinkverbindungen unterscheiden (vgl. Kap. 5.2-5.8). Wie bei den Pyrochloren ist die Reduktion der Momente der Verbindungen mit e_g^0-konfigurierten Ionen deutlich geringer, als die der Verbindungen mit e_g^2-konfigurierten. Auch innerhalb dieser beiden Gruppen kommt es zu Differenzierungen. So geht die Abnahme der reduzierten Momente in der Reihenfolge Ti^{3+} > V^{3+} > Cr^{3+} parallel mit der zunehmenden Zahl der wechselwirkenden Elektronen und dem abnehmenden Radius.

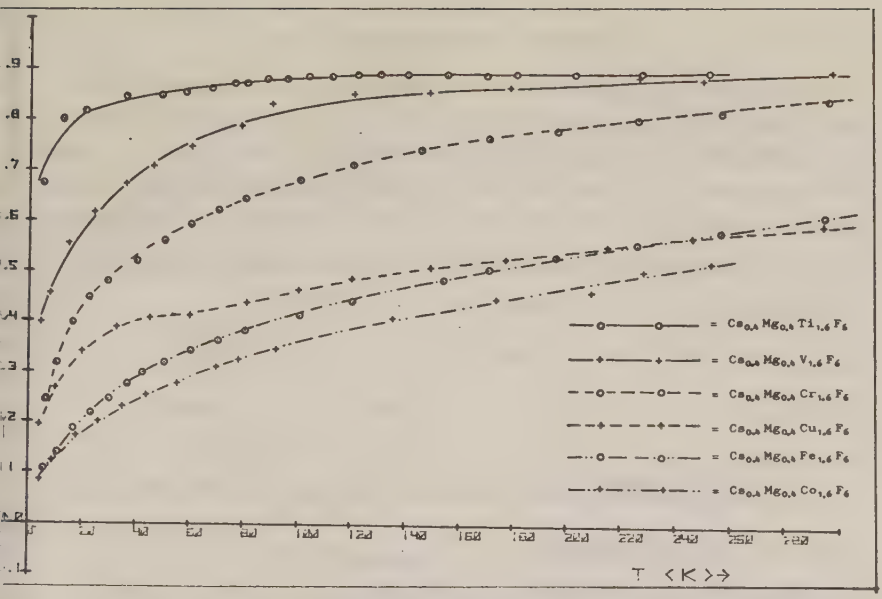


Abb.6.2.2: μ_{red}-T-Diagramm der Fluorbronzen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$

i die isoelektronischen Ionen Cr^{3+} und V^{2+} zu vergleichen, .β man die entsprechend diamagnetisch verdünnten Verbindungen $_{0.4}V_{0.4}Sc_{1.6}F_6$ und $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.4}Ga_{1.2}F_6$ betrachten (Abb. 5.8.3, 126). Im Unterschied zu den Pyrochloren entspricht hier der fund - im Bereich T < 120K deutlich kleinere μ_{red}-Werte für e Cr(III)-Verbindung - den Erwartungen. Die V(II)-Verbindung t schon als nahezu wechselwirkungsfrei zu betrachten. Wie b. 5.8.3 weiter zeigt, ist der Verlauf der μ_{red}-Werte für e Verbindungen $Cs_{0.4}V_{0.4}Sc_{1.6}F_6$ und $Cs_{0.4}Co_{0.4}Ga_{1.6}F_6$ (24) bis rab zu 80K sehr ähnlich. Ein entsprechendes Verhalten igten auch die Pyrochlore $CsVScF_6$ und $CsCoGaF_6$ (24) (Abb. 5.8.2). eser Befund ist im Einklang mit den Ergebnissen anderer toren, die für V^{2+} in den Perowskiten KVF_3 und $RbVF_3$ nliche Werte für die Austauschintegrale finden wie für

Co^{2+} in den entsprechenden Verbindungen (34).

Innerhalb der e_g^2-konfigurierten Gruppe kommt es gegenüber den Pyrochloren zu einer Umstellung. Die Co(III)-Verbindung zeigt zwar wieder die am stärksten reduzierten Momente. Jedoch sind bei den Fluorbronzen für T < 200K die Momente der Fe(III)-Verbindung stärker als die der Cu(III)-Verbindung erniedrigt.

Wiederum findet die Abfolge der μ_{red}-Werte ihre Entsprechung in der Größe der Θ - (bzw. $\Theta - \Theta_0$)-Werte:

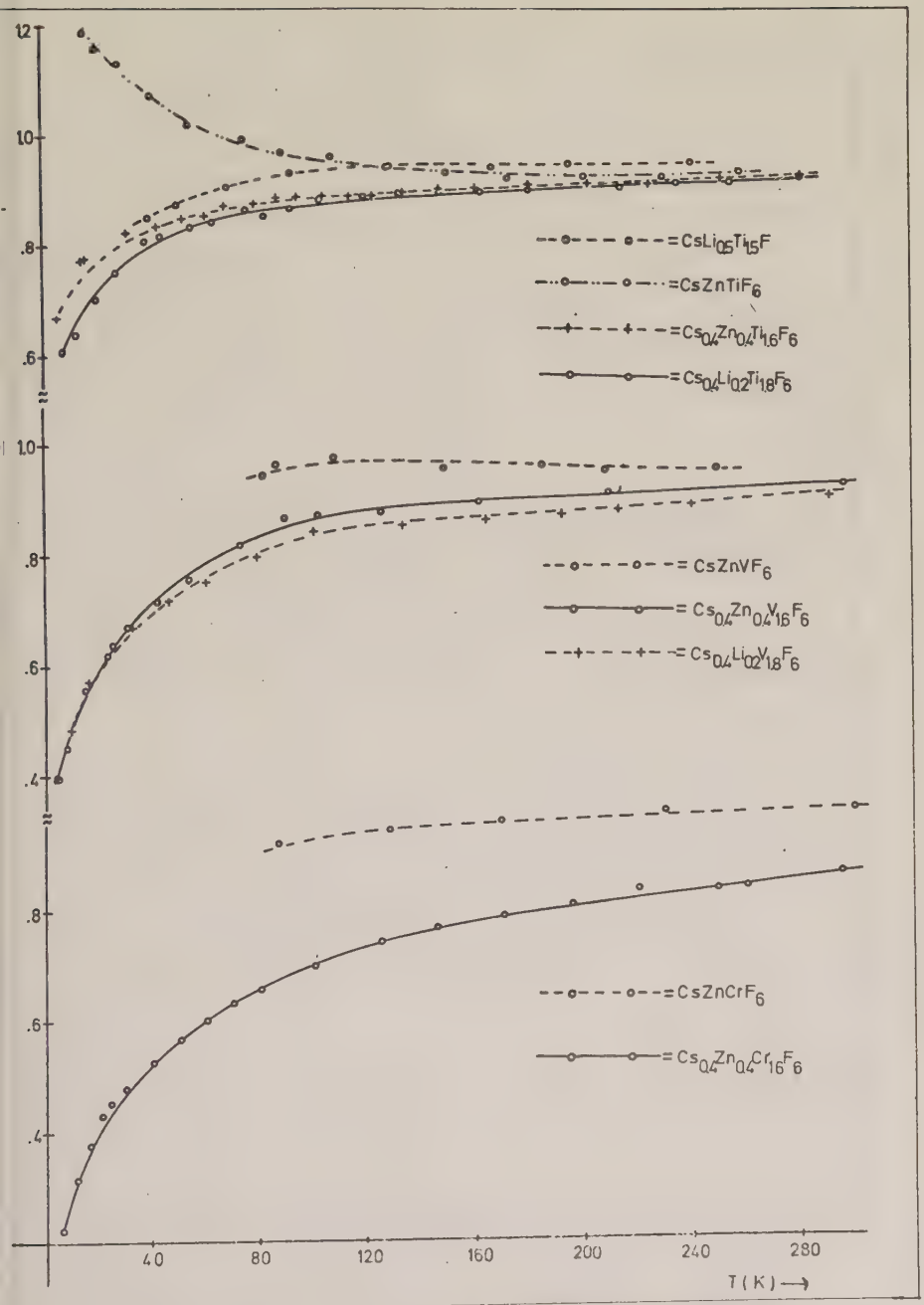
μ_{red} : $Ti^{3+} > V^{3+} > Cr^{3+} \gg Cu^{3+} > Fe^{3+} > Co^{3+}$

$\Theta - \Theta_0$/K: -13 -50 -114 -295 -473 -600

6.2.2 Abhängigkeit des Superaustausches von der Struktur

6.2.2.1 Vergleich Pyrochlor - Fluorbronzen

Den Einfluß der Struktur veranschaulichen die Abb. 6.2.3 und 6.2.4, in denen die μ_{red}-Kurven einiger Pyrochlore und Fluorbronzen zusammengefasst sind. Generell scheint die Reduktion der Momente in den Fluorbronzen stärker zu sein als in den Pyrochloren. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Anteil der paramagnetischen dreiwertigen Ionen in den Fluorbronzen (≥ 80 %) größer ist als in den Pyrochloren (50 %). Jedoch haben auch die Kurven der kubischen Lithium-Verbindungen $CsLi_{0.5}M^{III}_{1.5}F_6$ (M(III) = Ti (56), Fe (56), Co) mit ihrem höheren paramagnetischen Ionenanteil (75 %) noch einen beträchlich größeren Abstand von den Kurven für die Fluorbronzen, als es für 5 % Konzentrationsunterschied zu erwarten ist. Dies ergibt sich deutlich aus dem Vergleich mit 10 % Konzentrationsunterschied ohne Änderung der Struktur, wie er zwischen den Fluorbronzen $Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$ und $Cs_{0.4}Li_{0.2}M^{III}_{1.8}F_6$ besteht. Die μ_{red}-Kurven der Verbindungen mit dem höheren paramagnetischen Ionenanteil von 90 % liegen zwar durchgängig, aber nur geringfügig unterhalb der Kurven der entsprechenden Verbindungen mit 80 % paramagnetischem Ionenanteil.



6.2.3: Vergleich der μ_{red}-Kurven einiger Pyrochlore und Fluorbronzen

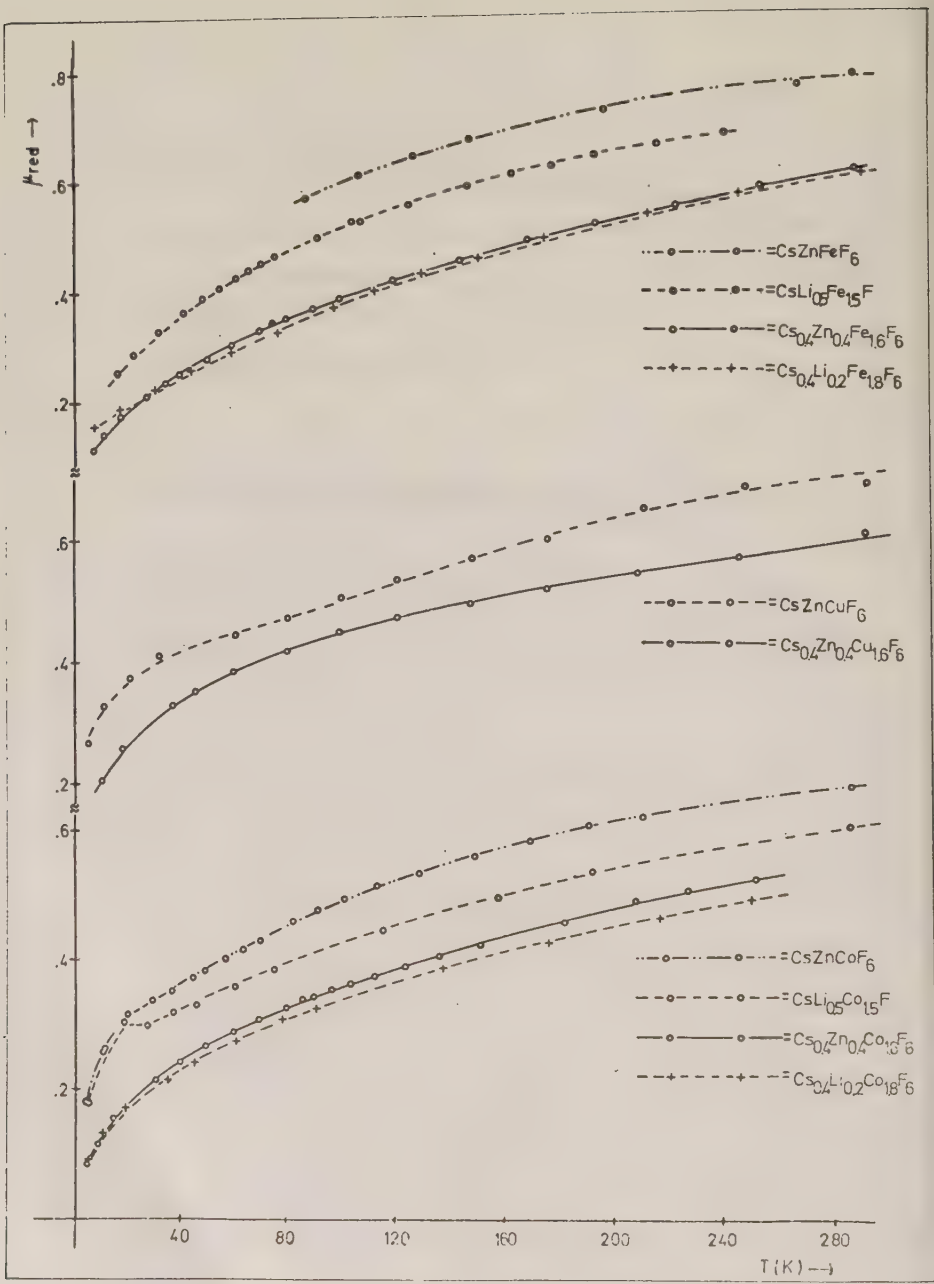


Abb.6.2.4: Vergleich der μ_{red}-Kurven einiger Pyrochlore und Fluorbronzen

Diese Abstufung der antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen einerseits Pyrochloren und andererseits Bronzen hängt zweifellos mit den Unterschieden in der Winkelung der dreidimensionalen Oktaederverknüpfung in den beiden Strukturen zusammen. In der kubischen Verbindung $RbNiCrF_6$ ist der Winkel M-F-M ≈ 140° (10). Aus der Strukturbestimmung (Kap. 3) ergeben sich für die Verbindung $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ in der a-c-Ebene Winkel M-F-M ≈ 145° und senkrecht dazu in Richtung der b-Achse ≈ 159°, im gewogenen Mittel also ≈ 150°. Die Ähnlichkeiten zwischen beiden Strukturen sind damit zwar größer, als es sich aus der idealen hexagonalen Atomanordnung der Wolframbronzen ergibt (gewogenes Mittel ≈ 160°). Aber der verbleibende Winkelunterschied von im Mittel etwa 10° ist doch groß genug, um in den Fluorbronzen deutlich stärkere Superaustauschwechselwirkungen von dem hier bestimmenden σ-Typ zu ermöglichen. Wie empfindlich der Superaustausch schon auf vermutlich geringere Winkeländerungen anspricht, zeigt die Abstufung der μ_{red}-Kurven innerhalb der Fluorbronzen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$ mit wechselnden A(I)-Ionen (vgl. Kap. 6.2.2.2). Der relative π-Anteil am Superaustausch dürfte allerdings in den Pyrochloren höher liegen (vgl. Kap. 6.2.2.3).

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen dem $RbNiCrF_6$- und dem Fluorbronzetyp liegt darin, daß sich in den Bronzen leichter eine durchgehende magnetische Ordnung einstellen kann. Das ist darauf zurückzuführen, daß im Kationentetraeder des $RbNiCrF_6$-Typs die jeweils nächsten drei Nachbarn auch untereinander nächste Nachbarn sind, was bei gleichen Entfernungen und Winkeln zu widersprüchlichen Auswirkungen auf die Spineinstellung führen muß.

Durch Neutronenbeugungsuntersuchungen konnten daher bisher auch keine magnetischen Strukturen (magnetischen Fernordnungen entsprechend) gefunden werden, sondern nur Spinglas-Verhalten mit Nahordnungseffekten (84a).

Beim Bronzetyp dagegen gibt es wegen der Bevorzugung einer Kopplung in der in b-Richtung weniger stark gewinkelten M-F-M-Brücken einfachere Möglichkeiten einer durchgehenden antiferromagnetischen Ordnung. Erwartungsgemäß zeigen die

mittels Neutronenbeugung aufgeklärten magnetischen Strukturen (109) einiger gemischt-magnetischer Eisenfluorbronzen, die Ordnungspunkte von ca. 120K haben (11,24), fortlaufende Antiparallelstellung der Spins der in Richtung b ($\hat{=}$ c_{hex}) benachbarten Kationen.

Für einige magnetisch konzentrierte Pyrochlore wurden in magnetischen und Mössbauerspektroskopischen Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen allerdings auch Ordnungspunkte beobachtet, die jedoch nicht notwendig magnetische Fernordnungen, sondern eventuell andere Phasenübergänge anzeigen: $CsM^{II}FeF_6$ (M(II) = Ni, Mn, Fe): T_N zwischen 7 und 26K (18,19,84a,115).

Dagegen liegen die Ordnungspunkte in magnetisch konzentrierten Fluorbronzen bei viel höheren Temperaturen:
$Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ (M(II)= Co,Ni,Cu,Mn): T_N zwischen 120 und 160K (24)
$A_{0.25}FeF_3$ (A = K,Rb,Cs): T_N zwischen 116 und 135K (115);
$Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6$: $T_N \approx$ 40K (d.A. Kap. 5.8.1.1).
Darüberhinaus konnten in dieser Arbeit sogar in diamagnetisch verdünnten Fluorbronzen magnetische Ordnungspunkte gefunden werden:
$A_{0.4}(Mg,Zn)_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ (A = Cs,Rb,K): T_N zwischen 30 und 60K (Kap. 5.7.1)
$A_{0.4}(Mg,Zn)_{0.4}Cr_{1.6}F_6$ (A = Cs,Tl,Rb): $T_N \approx$ 20K (Kap. 5.6.1).

Wie die tiefen Neeltemperaturen zeigen, ist die Tendenz zur Ausbildung einer magnetischen Ordnung in den diamagnetisch verdünnten Verbindungen jedoch deutlich schwächer als in den magnetisch konzentrierten. Dabei scheint auch eine Rolle zu spielen, ob durch genügend lange Reaktionszeiten bei entsprechend hohen Temperaturen sich die Strukturen voll ausbilden können. So ist vielleicht zu erklären, daß die Fluorbronzen mit M(III) = Co,Cu, die deutlich stärkere antiferromagnetische Wechselwirkungen als die Cr(III)-Verbindungen zeigen ($\mu_{red_{Co,Cu}} < \mu_{red_{Cr}}$) keine Neelpunkte aufweisen. Für diese im F_2-Strom präparierten Verbindungen wurden jeweils kürzere Reaktionszeiten und geringere Reaktionstemperaturen angewandt als für die in Pt-Ampullen dargestellten Cr(III)-

und Fe(III)-Verbindungen (vgl. Kap. 1.6 und Exp. Teil).

6.2.2.2 Abgestufter Superaustausch in den Fluorbronzen

Die Abb. 5.2.5, 5.2.6, 5.3.7, 5.3.8, 5.4.2, 5.6.1, 5.6.2, 5.7.1 und 5.7.2 zeigen die Abstufung der μ_{red}-Kurven innerhalb der Fluorbronzen bei gleichem Übergangsmetallion, aber unterschiedlichem Ion A^{1+} (A = Cs,Tl,Rb,K). Generell wird beobachtet, daß die μ_{red}-Werte der Cs-Verbindungen jeweils am stärksten, die der K-Verbindungen am geringsten erniedrigt sind. Dazwischen liegt die Reduktion für die Rb- und Tl-Verbindungen. Dem entsprechen die jeweiligen Theta-Werte, die für die Cs-Verbindungen die jeweils größten, für die K-Verbindungen die kleinsten absoluten Beträge aufweisen (vgl. Kap. 5.2, 5.3, 5.4, 5.6 und 5.7). Diese Abstufungen dürften durch geringe Änderungen in der Winkelung der dreidimensionalen Oktaederverknüpfung bedingt sein.

Die A-Ionen besetzen die großen, sechsseitigen Kanäle in der Bronzestruktur (vgl. Kap. 2 und 3). Das Zellvolumen nimmt aber beim Übergang von der Cs- zur K-Verbindung weniger ab (ca. 3 %), als nach den Volumensummen $\sum v_i r_i^3$ der Ionen in beiden Verbindungen zu erwarten (ca. 6 %). Das erlaubt den Schluß, daß die kleineren A-Ionen, die die Kanäle weniger gut ausfüllen, zur Herstellung besserer Kontakte mit den Anionen die Brückenwinkel M-F-M stärker einknicken als dies in den Cäsiumverbindungen der Fall ist. Der Superaustausch würde dadurch - wie beobachtet - geschwächt.

Wenn diese Verhältnisse auch erst durch eine Strukturbestimmung an einer Kaliumverbindung bewiesen werden können, ist doch schon die größere Abweichung von der pseudohexagonalen Metrik der Elementarzellen bei den meisten Fluorbronzen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$ (A = K,Rb,Tl, s. Tab. 2.7) als Hinweis auf stärker deformierte Varianten der $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$-Struktur zu werten. Umgekehrt sind magnetische Messungen wegen der relativ empfindlichen Abhängigkeit des Superaustausches vom M-F-M-Winkel ein wichtiges Indiz für das Vorliegen entsprechender Änderungen in den Oktaederverknüpfungen verwandter Verbindungen (14,79,80).

6.2.2.3 π-Beteiligung am Superaustausch

Schon früher haben sich bei Pyrochloren und Fluorbronzen mit e_g^o-konfigurierten dreiwertigen Ionen (V^{3+}, Ti^{3+}) Hinweise auf die Beteiligung sowohl symmetrischer, also antiferromagnetischer als auch unsymmetrischer, also ferromagnetischer π-Kopplung ergeben (24,56,62). So zeigen die Ti(III)-Pyrochlore Cs(Mg,Zn) TiF_6 (56) ($t_{2g}^1 e_g^o$) einen nur mit unsymmetrischem π-Austausch erklärbaren Anstieg der μ_{red}-Kurven über den Wert von 1 hinaus, was ferromagnetischen Kopplungsanteilen entspricht (Abb. 6.2.3). Auch die analogen V(III)-Pyrochlore Cs(Mg,Zn)VF_6 ($t_{2g}^2 e_g^o$) weisen einen solchen Anstieg der μ_{red}-Kurven auf (24,57).

In den hier dargestellten magnetisch unverdünnten Verbindungen mit e_g^o-konfigurierten zwei- und dreiwertigen Kationen ist je nach Ionenkombination die Wechselwirkung zwischen folgenden Elektronenkonfigurationen in Betracht zu ziehen:

$d^3 - d^3$
$d^3 - d^2$ (d^1)
$d^2 - d^1$
$d^2 - d^2$ ($d^1 - d^1$)

Bei einem Verknüpfungswinkel von 180° gibt es nach Goodenough dann folgende Kopplungsmöglichkeiten:

- $e_g^o - p_\sigma - e_g^o$, die in allen Fällen antiferromagnetisch sind (allerdings schwächer, als bei halbbesetzten Zuständen)

- $t_{2g} - p_\pi - t_{2g}$, die nur im 1. Fall antiferromagnetisch, in allen anderen dagegen überwiegend ferromagnetisch sein sollten.

In Übereinstimmung damit hat in den nur d^3-Ionen enthaltenden Verbindungen $Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6$ und $CsVCrF_6$ Θ die absolut höchsten Werte und μ_{red} ist im gesamten Temperaturbereich - zu abnehmenden Temperaturen hin drastisch - erniedrigt (Abb. 5.8.5 und 5.8.9). Dabei ist diese antiferromagnetische Reduktion der Momente in der Fluorbronze wie erwartet deutlich stärker als im Pyrochlor mit seiner stärkeren Brückenwinkelung. Die erwähnte Begünstigung (s. S. 151) durchgehend kooperativer Ordnung führt bei der Fluorbronze zu einem Neelpunkt, der bei $T_N \approx 40K$ liegt.

In den Verbindungen, die magnetische Ionen mit unterschiedlichem Spin enthalten, ist die vorherrschende Wechselwirkung zwar auch antiferromagnetischer Art (durchweg negative Theta-Werte), jedoch mit abgeschwächter Wirkung: Die Θ-Werte sind gegenüber den entsprechenden diamagnetisch verdünnten Verbindungen in positiver Richtung verschoben. Für die Fluorbronzen sind die μ_{red}-Werte im Vergleich zu den diamagnetisch verdünnten Verbindungen weniger erniedrigt, am deutlichsten im tiefen Temperaturbereich.

Diese Befunde lassen sich - in Übereinstimmung mit den Goodenough-Regeln - durch ferromagnetische Beiträge aus der $t_{2g} - p_{\pi} - t_{2g}$-Wechselwirkung erklären. Daß diese Beiträge in den magnetisch unverdünnten Pyrochloren nicht wesentlich stärker als in den magnetisch verdünnten sind, dürfte wohl auf die mit dem V^{2+}-Einbau verbundene Möglichkeit der $d^3 - d^3$-Kopplung zurückzuführen sein. Die dadurch zunehmende antiferromagnetische Kopplung kompensiert zum erheblichen Teil die gleichzeitig vermehrten ferromagnetischen Kopplungsanteile $d^3 - d^2$ (d^1), so daß z. B. für $CsVVF_6$ bis auf den schwachen Anstieg bei den tiefsten Temperaturen fast temperaturunabhängige reduzierte Momente resultieren, die nahe bei konstant 90 % liegen (Abb. 5.8.9).

Der Schluß auf ferromagnetische Kopplungsanteile wird aber vor allem auch dadurch gestützt, daß bei allen diesen Verbindungen bei tiefen Temperaturen geringe Spontanmagnetisierungen auftreten (vgl. Kap. 5.8). Mit den vorgenommenen Deutungen stimmt überein, daß die ferromagnetische Komponente und die Spontanmagnetisierung σ_o bei den Pyrochloren jeweils deutlich stärker ist, als bei den entsprechenden Fluorbronzen (vgl. Tab. 5.8.1 und 5.8.2). Denn der relative π-Anteil am Superaustausch, der hier allein für die ferromagnetischen Effekte verantwortlich gemacht wird, sollte auf Grund der Winkelung in den Pyrochloren größer sein als in den Fluorbronzen.

Aber auch für die Bronzen selbst sollte die oben diskutierte Annahme stärker gewinkelter Brücken, wenn man von den Cs- zu den K-Verbindungen übergeht, zu erhöhten π-Anteilen des Superaustauschs und daher bei geeigneten Ionenkombinationen zu verstärkten ferromagnetischen Komponenten führen. Tatsächlich nimmt in der Reihe der Verbindungen $A_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$ von Cs → K die spontane Magnetisierung σ_o zu, parallel zur geringeren Reduktion der Momente und kleiner werdenden Θ-Werten. Ferromagnetische Komponenten, die auf erhebliche π-Beteiligung am Superaustausch hindeuten, hatten schon andere Autoren in der ebenfalls nur e_g^o-konfigurierte magnetische Ionen enthaltenden Verbindung K_xVF_3 ($0.45 \leqslant x \leqslant 0.55$) gefunden (35). Diese Verbindung vom Typ der tetragonalen Bronze K_xWO_3 ($0.475 \leqslant x \leqslant 0.57$) (38,88) enthält für x = 0.5 wie der modifizierte Pyrochlor $CsVVF_6 = Cs_{0.5}VF_3$ gleiche Anteile V^{2+}- und V^{3+}-Ionen. Diese Verbindung zeigt jedoch im Unterschied zum Pyrochlor einen ausgeprägten Ordnungspunkt bei T_c = 58K. Für T < 58K erscheint eine zunehmende ferromagnetische Komponente mit einer Spontanmagnetisierung $\sigma_0 = 0.26 \pm 0.01$ (μ_B) für OK. Diesem Wert steht eine von uns für den Pyrochlor gmessene mehr als verdoppelte Spontanmagnetisierung von $\sigma_0 \approx 0.7\ \mu_B$ gegenüber. Dies ist jedoch wieder in bestem Einklang mit der π-Austausch-Begünstigung durch den kleineren Brückenwinkel.

6.3 Versuch einer quantitativen Abschätzung der Superaustauschwechselwirkungen in diamagnetisch verdünnten Fluorbronzen und "magnetisch konzentrierten" AMF_4-Verbindungen

Der Großteil der hier untersuchten ternären und quaternären Fluoride zeigt magnetische Austauschwechselwirkungen, d. h. die magnetischen Eigenschaften des untersuchten Systems sind nicht diejenigen der Summe der Eigenschaften der individuellen Zentren. Dieser Austausch kann formal beschrieben werden als eine Kopplung zwischen den effektiven magnetischen Dipolen der wechselwirkenden Ionen. Die Austauschenergie ist dabei proportional zu einem Austauschintegral J. Falls J positiv ist, sind im Grundzustand die Spins parallel angeordnet; ist

J negativ, sind die Spins im Grundzustand antiparallel gepaart. Der erste Fall führt zu ferromagnetischem, der zweite und häufigere zu antiferromagnetischem Austausch.

Auch die hier untersuchten Verbindungen zeigen überwiegend antiferromagnetisches Verhalten. Es ist üblich, antiferromagnetische Wechselwirkungen in zwei Kategorien zu unterteilen:

- intramolekulare Wechselwirkungen, die auf ein Molekül beschränkt sind,
- intermolekulare Wechselwirkungen, die sich über den gesamten Kristall erstrecken.

Diese Unterteilung ist nützlich, denn während die erste Kategorie mit exakten Theorien behandelt werden kann, kann die zweite nur durch Näherungsmethoden beschrieben werden. Hier soll in einem 1. Teil untersucht werden, ob das magnetische Verhalten unterschiedlich stark diamagnetisch verdünnter Fluorbronzen als Summe der Wechselwirkungen zwischen kleinen Gruppierungen von über Fluorid-Brücken verbundenen paramagnetischen Kationen beschrieben werden kann.

In einem 2. Teil soll versucht werden, die Stärke des kooperativen Austausches in AMF_4-Verbindungen, der überwiegend zweidimensional über viele Zentren im Kristallgitter wirksam wird, abzuschätzen.

6.3.1 Antiferromagnetischer Austausch in diamagnetisch verdünnten Fluorbronzen

6.3.1.1 Zusammenhang zwischen Magnetismus und Verteilungsstatistik

Eine übliche Methode, um das Vorhandensein und die Stärke von intermolekularem Antiferromagnetismus zu untersuchen, ist die Messung der Suszeptibilität bei unterschiedlich stark diamagnetisch verdünnten Verbindungen. Die meisten Theorien zum Antiferromagnetismus führen zu der Erwartung, daß bei Temperaturen deutlich über dem Ordnungspunkt T_c ein Curie-Weiss-Gesetz gelten sollte mit einer Curie-Weiss-Temperatur Θ, die in Beziehung zu T_c steht. Es gibt eine

Reihe von Untersuchungen, in denen Θ in Beziehung zur magnetischen Verdünnung (30,45,55) und zur Stärke des magnetischen Austausches (22,66,121) gesetzt wird. Die Ergebnisse zeigen, daß Θ näherungsweise proportional zum Molenbruch des magnetischen Ions ist.

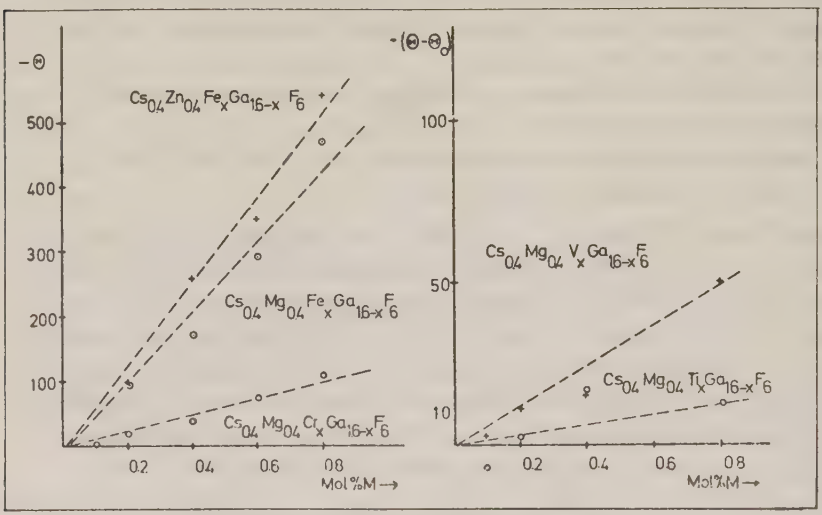


Abb.6.3.1: Θ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{para} an magnetischen Ionen

In Abb. 6.3.1 ist für die hier untersuchten Mischkristallreihen $Cs_{0.4}(Mg,Zn)_{0.4}M^{III}_{x}Ga_{1.6-x}F_6$ (M(III)=Cr,Fe,V,Ti) der Wert von Θ gegen den Molenbruch an magnetischen Ionen aufgetragen. Die postulierte Proportionalität zeigt sich näherungsweise erfüllt; die Punkte liegen mit unterschiedlicher Streuung auf einer Geraden, die durch den Ursprung geht. Für die Ionen V^{3+} und Ti^{3+}, die Triplett-Grundterme besitzen, ist statt Θ die Größe $\Theta - \Theta_0$ auf der Ordinate aufgetragen (Θ_0 = Curie-Weiss-Temperatur einer wechselwirkungsfreien Bezugssubstanz, vgl. dazu Kap. 5). Dadurch wird der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf Θ ausgeschaltet, die Differenz repräsentiert somit nur den Beitrag des magnetischen Austausches zu Θ. Das Ergebnis erlaubt die Deutung, daß die Austauschwechselwirkung jedes magnetischen Ions M proportional zur Zahl der nächsten magnetischen Nachbarn ist (30,55). Werden nun auf die untereinander äquivalenten Gitterplätze dieser Ionenart andere, diamagnetische Ionen einge-

baut, so sinkt die Zahl der magnetischen Nachbarionen von M ("Eigenkoordination") mit zunehmendem Anteil der Fremdionen. Wenn die neue Ionensorte in ihren kristallographischen Eigenschaften (Größe, Ladung) der verdrängten ähnlich ist, so sollte statistische Verteilung auf die ursprünglichen Gitterplätze zu erwarten sein. Dies ist bei den hier verwendeten Ionen anzunehmen.

Man kann nun ausrechnen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein beliebig herausgegriffenes Teilchen M O,1,...,6 nächste Nachbarn M besitzt ("Eigenkoordination"), wobei Paare, Dreiecke, Dreierketten etc. gebildet werden können. Unabhängig von der Konfiguration gilt für die verschiedenen möglichen "Eigenkoordinationen" k folgende Wahrscheinlichkeit P_k (30,55):

$$P_k = \frac{z!}{k!\ (z-k)!}\ x^k\ (1-k)^{z-k}$$

wobei z = maximale Eigenkoordination (hier z = 6)
k = Eigenkoordination (O,1,...,z)
x = Molenbruch des magnetischen Ions bedeutet $\hat{=}\ x_{para}$.

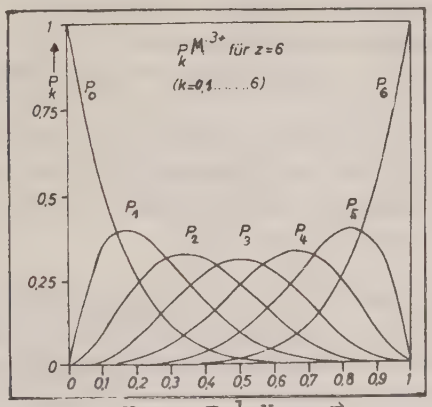


Abb. 6.3.2: Wahrscheinlichkeit P_k (z=6) als Funktion des paramagnetischen Ionenanteils $x_{para} = 1-x_{dia}$ (55)

Das magnetische Verhalten der untersuchten Mischkristallreihen kann nun in einer Näherung als im wesentlichen durch kleine Gruppierungen über F^--Brücken verbundener M-Teilchen bestimmt angenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens

dieser Gruppierungen ist P_k. Die Gesamtsuszeptibilität eines gegebenen Mischkristalls setzt sich dann aus den Einzelbeiträgen der unterschiedlich koordinierten Ionen zusammen nach:

$$\chi_{ges} = P_0\chi_0 + (P_1\chi_1 + P_2\chi_2 + \ldots) + P_z\chi_z.$$

6.3.1.2 Berechnung der Suszeptibilität einzelner über F^--Brücken verknüpfter Gruppierungen von M-Ionen

Wechselwirkungen zwischen wenigen Partnern sind nach van Vleck (117) bereits für einige spezielle Gruppierungen berechnet worden (42,47,76,90). Das dabei zugrunde gelegte Modell (Heisenberg-Dirac-Van Vleck-Modell, H.D.V.V.) geht von folgenden Annahmen aus:

1. Die wechselwirkenden Ionen befinden sich effektiv in S-Zuständen, d. h. es wird angenommen, das Ligandenfeld sei genügend stark, um den Bahndrehimpuls zu unterdrücken.
2. Die ungepaarten Elektronen sind an den wechselwirkenden Zentren lokalisiert, d. h. es werden Heitler-London-Wellenfunktionen benutzt.
3. Die paramagnetischen Zentren sind nicht notwendig aus den gleichen Elementen zusammengesetzt; jedoch sind sie es bei dem Großteil der bisher vorliegenden Beispiele.
4. Ferromagnetische Wechselwirkungen liegen vor, wenn das Austauschintegral $J > 0$, antiferromagnetische Wechselwirkungen wenn $J < 0$ ist.
5. Für das empfindlich von der Überlappung abhängige Austauschintegral werden nur Wechselwirkungen am gleichen Atom (intraatomar) oder zwischen benachbarten Atomen (interatomar) berücksichtigt.

Annahme 1 ist für Cr^{3+} und Fe^{3+} in den hier untersuchten Verbindungen sehr gut erfüllt (A-Grundterme). Wie in dieser Arbeit an anderer Stelle gezeigt wurde, ist in den Fluorbronzen mit $M^{3+} = V^{3+}$, Ti^{3+} die Aufspaltung des Triplett-Grundzustandes sehr groß ($\approx 550\ cm^{-1}$ bzw. $950\ cm^{-1}$). Dies führt zu weitgehender Unterdrückung des Bahnbeitrages, so daß die Berechnungen sich näherungsweise auch auf diese Verbindungen übertragen lassen. Die Spin-Bahn-Kopplung trägt nicht zur Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei, sondern wird durch den effektiven g-Faktor berücksichtigt (1,54).

In der HDVV-Näherung ist der magnetische Austausch zwischen nächsten Nachbarn isotrop und wird dargestellt in Form eines

Hamilton-Operators $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\text{Nachbarn}} J_{ij} \vec{S}_i \times \vec{S}_j \quad (86).$$

J_{ij} = Austauschintegral zwischen den Zentren i und j.

Sind alle wechselwirkenden Ionen äquivalent, führt diese Wechselwirkung zu einem Satz von Spinzuständen des Systems, die durch eine neue Quantenzahl S' gekennzeichnet sind:

$$S' = nS,\ nS-1,\ nS-2, \ldots,\ 0 \text{ oder } 1/2 \quad (86).$$

Für die Energie dieser Spinzustände gilt:

$$E_{S'} = -\frac{z\ J}{n-1}\ [S'\ (S'+1) - nS\ (S+1)].$$

Dabei ist: z = Zahl der nächsten Nachbarn
n = Zahl der wechselwirkenden paramagnetischen Ionen
J = Austauschintegral zwischen benachbarten Paaren von paramagnetischen Ionen.

Die Multiplizität Ω jedes Spinzustandes S' errechnet sich nach

$$\Omega\ (S') = w\ (S') - w\ (S'+1)\ .$$

Dabei ist w (S') der Koeffizient von S' in dem Ausdruck

$$(x^{S'} + x^{S'-1} + \ldots + x^{-S'+1} + x^{-S'})^n.$$

Die magnetische Suszeptibilität, die man von einem Satz von Spinzuständen S' erwartet, wobei jedes S' = Ω (S') mal vorkommt und die Energie $E_{S'}$ hat, errechnet sich dann zu:

$$\chi_M = \frac{N \cdot \beta^2 \cdot g^2}{3kT} \quad \frac{\sum_{S'} S'(S'+1)(2S'+1)\,\Omega(S')\ e^{(-E_{S'}/kT)}}{\sum_{S'} (2S'+1)\ \Omega\ (S')\ e^{(-E_{S'}/kT)}}$$

Für die verschiedenen Werte von S und die verschiedenen Atomanordnungen erhält man daraus die im Anhang aufgeführten Gleichungen (S.224).

6.3.1.3 Durchführung der Suszeptibilitätsberechnungen

Zur Vereinfachung wurden hier für die Ermittlung der Suszeptibilitäten nur die Gruppierungen bis n=4 berücksichtigt (n = Gruppengröße, k=n-1 = Zahl der Nachbarn). Wie Abb. 6.3.2 zeigt, treten für die Molenbrücke x > 0.4 jedoch auch die Gruppierungen mit n = 5,6,7 auf. Dies wurde folgendermaßen berücksichtigt: Nach Earnshaw und Figgis (41) gilt für große n, daß das magnetische Verhalten von Verbindungen mit

n = gerade untereinander immer ähnlicher wird. Das gleiche gilt für n = ungerade. Es dürfte somit einen vergleichsweise kleinen Fehler ergeben, wenn die Gruppen n=5 und n=7 wie n=3 behandelt werden, indem die Wahrscheinlichkeiten $P_4(n=5)$ und $P_6(n=7)$ zu $P_2(n=3)$ addiert werden; ebenso die Wahrscheinlichkeit $P_5(n=6)$ zu $P_3(n=4)$.

Als Bedingung gilt: $\sum_{k=0}^{6} P_k = 1$.

Als Anhaltspunkt für die Zulässigkeit dieser Näherung kann gelten, daß das magnetische Verhalten der Bronzen $Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}M^{III}_{1.6}F_6$ ($x_{para} = 0.8$) (M(III) = Fe,Cr,V,Ti), für die sich

$$\sum_{k=4}^{6} P_k > 0.9$$

ergibt (s. Abb. 6.3.2), recht gut mit einem von Earnshaw und Figgis (41) angegebenen Verfahren beschrieben werden kann, wenn man annimmt, daß nur Gruppierungen n=3 und n=4 vorliegen (s. Kap. 6.3.1.4). Für die Austauschintegrale J/k ergeben sich dabei allerdings etwas höhere Werte als bei Anwendung des "statistischen" Verfahrens. Entsprechend der oben erwähnten Vereinfachung ergibt sich die für jeden Molenbruch x_{para} zu berechnende Suszeptibilität durch folgende Summation:

$$P_0\chi_0 + P_1\chi_1 + P_{2_1'}\chi_{2_1'} + P_{2_2'}\chi_{2_2'} + P_{3'}\chi_{3'} = \chi_{ges.}$$

Dabei ist:

$$P_{2'}\chi_{2'} = P_2\chi_2 + P_4\chi_4 + P_6\chi_6$$

$$P_{3'}\chi_{3'} = P_3\chi_3 + P_5\chi_5$$

Da sich die Wahrscheinlichkeit $P_{2'}$, d. h. die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Gruppierung von n=3 Atomen M, zu 3/5 auf eine Kette und zu 2/5 auf ein Dreieck verteilt, gilt weiter:

$$P_{2_1'}\chi_{2_1'} = 3/5\ P_{2'}\chi_{2'} \quad \text{und} \quad P_{2_2'}\chi_{2_2'} = 2/5\ P_{2'}\chi_{2'}.$$

Die Unterscheidung zwischen planarer und pyramidaler Gruppe für n=4 unterbleibt hier, da dies zu einer erheblichen Ausweitung der mathematischen Behandlung führt. Stattdessen werden die Gleichungen für eine durchschnittliche Zahl von 3 Nachbarn (n=4) benutzt (s. Anhang). Die so berechneten Werte wurden durch Variation der in den angegebenen Gleichungen (s. Anhang) auftretenden Parameter J/k, g, λ und Dq den experimentellen Suszeptibilitäten graphisch angepaßt (Kurvenvergleich). Auf die (reziproken) Suszeptibilitäten bezogen ist dieses Verfahren viel empfindlicher, als wenn man die effektiven Momente μ_{eff} zugrundelegt.

6.3.1.4 Anpassung der berechneten an die experimentellen $1/\chi$ -Werte

6.3.1.4.1 Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_xGa_{1.6-x}F_6$ (Cr^{3+}; S = 3/2)

In den Abb. 6.3.3 und 6.3.4 sind die nach 6.3.1.3 berechneten $1/\chi$ -T-Kurven (durchgezogen) an die experimentellen Werte (Kreise) angepaßt. Die bei dieser Anpassung ermittelten Paramter J/k, g, λ und Dq sind in Tab. 6.3.1 zusammen mit den Θ -Werten aus Tab. 5.6.2 wiedergegeben.

Tab. 6.3.1:

Parameter der Cr(III)-Mischkristalle

x_{para}	$x = 2x_{para}$	J/k[K]	g	λ[cm^{-1}]	Dq[cm^{-1}]	Θ[K]
0.1	0.2	0	2.10	90	1550	-5
0.2	0.4	-3	2.04	90	1550	-22
0.4	0.8	-10	2.02	90	1550	-40
0.6	1.2	-13	1.98	90	1550	-76
0.8	1.6	-16	2.00	90	1550	-114
(0.8)	(1.6)	(-23)				

Für die am stärksten diamagnetisch verdünnten Verbindungen (x=0.2 und x=0.4) ist die Anpassung im gesamten Temperaturbereich recht gut. Mit zunehmender Konzentration an Cr(III)-Ionen kommt es bei tiefen Temperaturen (T < 60K) zu deutlichen Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten $1/\chi$ -Werten. Insbesondere werden die Minima in den berechneten

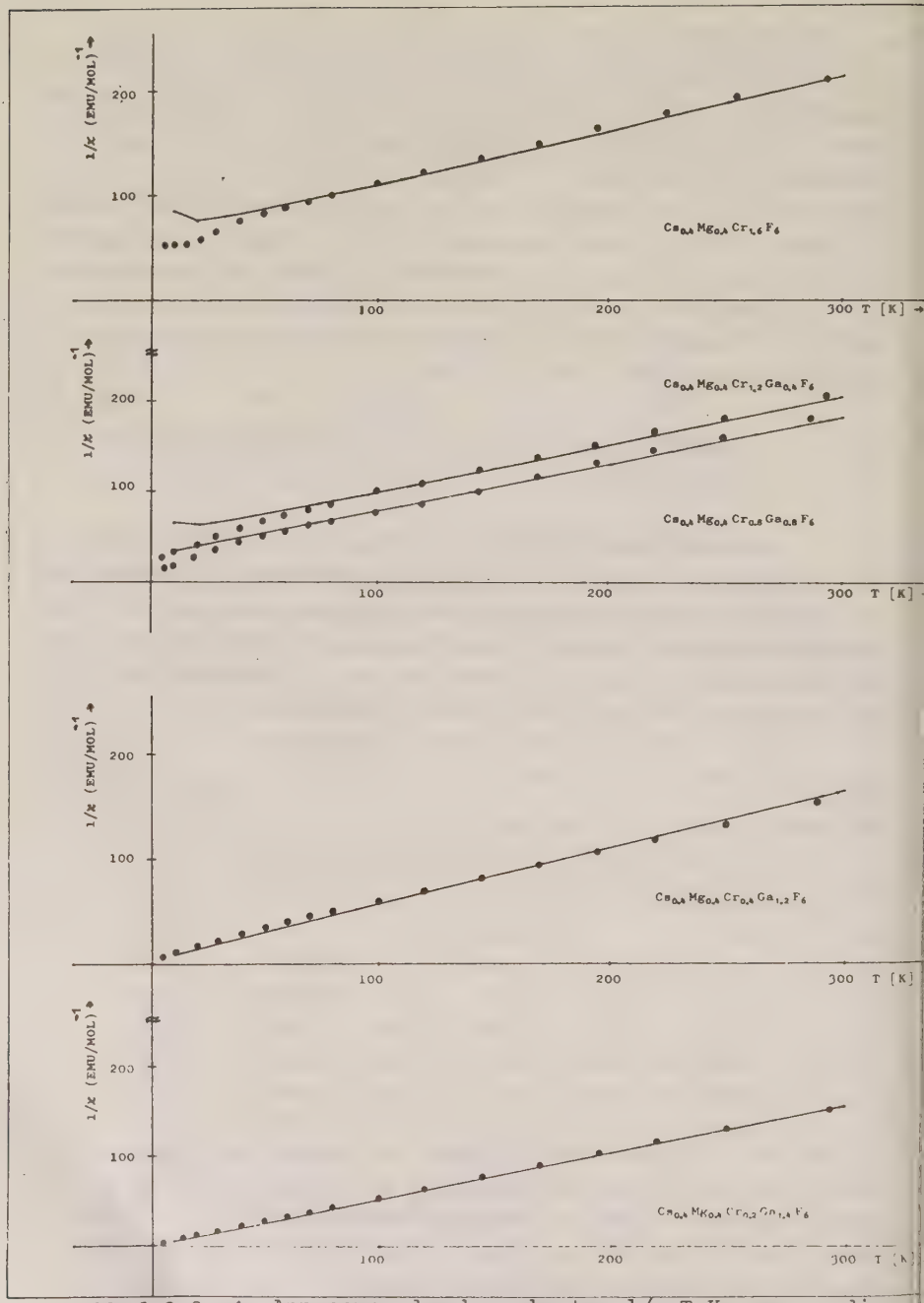


Abb.6.3.3.-4: Anpassung der berechneten $1/\chi$-T-Kurven an die exp. Werte für die Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_xGa_{1.6-x}F_6$

Kurven nicht ($Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.2}Ga_{0.4}F_6$; x=1,2) oder nur andeutungsweise (x=1.6) auch in den gemessenen Kurven gefunden. Die absoluten Beträge des Austauschintegrals J/k (Tab. 6.2.1) nehmen mit zunehmendem Anteil an Cr^{3+}-Ionen von OK (x=0.2) auf 16K (x=1.6) zu. Dies entspricht den zunehmenden Theta-Werten und dem Verlauf der μ_{red}-Kurven für diese Verbindungen (vgl. Kap. 5.6). Die am stärksten diamagnetisch verdünnte Verbindung (x=0.2) ist danach praktisch wechselwirkungsfrei ($J/k \approx$ OK; $\Theta \approx$ O; $\mu_{red} \approx 1$). Mit zunehmendem x nehmen J/k und Θ annähernd proportional zu:

$$J/k_{x=1.6} \approx 5 \cdot J/k_{x=0.4}; \quad \Theta_{x=1.6} \approx 5 \cdot \Theta_{x=0.4}$$

Die g-Werte in der Nähe von g = 2.00 entsprechen reinem Spinmagnetismus, also geringer Spin-Bahn-Kopplung. Die Werte für λ und Dq liegen in dem Bereich, wie sie auch für andere Cr(III)-Fluoride gefunden werden (82).

In Abb. 6.3.5 sind die für S = 3/2 als Funktion von kT/J berechneten μ_{eff}-Werte wiedergegeben, die unter der Annahme gelten, daß nur Cluster von n=3 bzw. 4 Atomen vorliegen (41). (durchgezogene Kurven). In dieses Diagramm sind die für

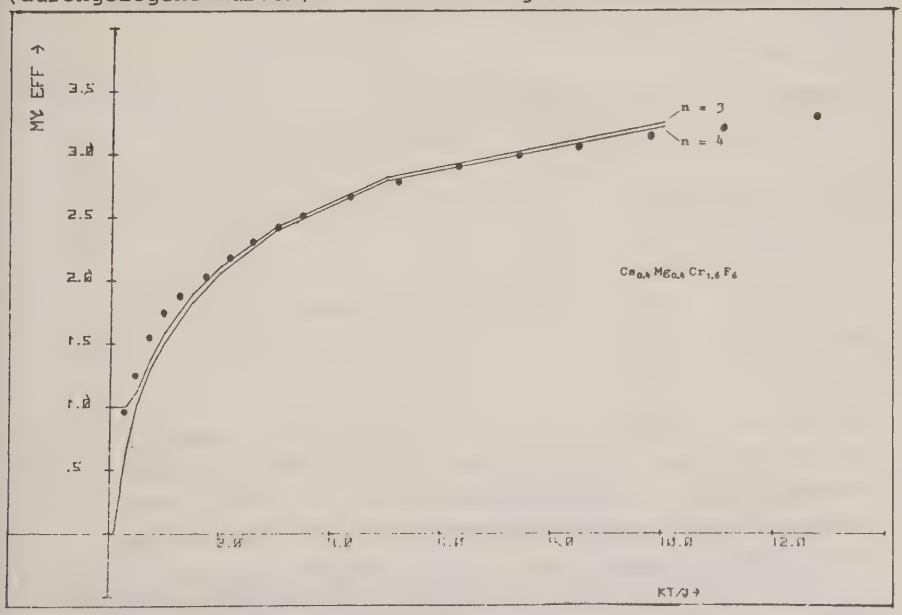


Abb.6.3.5: Anpassung der berechneten μ_{eff}-kT/J-Kurven an die exp.Werte für die Verbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$ gemessenen μ_{eff}-Werte unter Anpassung von J eingetragen (Kreise). Dabei ergibt sich ein größerer Wert von $J = -16cm^{-1} \triangleq J/k = -23K$ (in Tab. 6.3.1 eingeklammert), als bei der beschriebenen Anpassung der Suszeptibilitäten. Auch für das auf die Momente μ_{eff} bezogene Verfahren resultieren bei guter Übereinstimmung im mittleren Temperaturbereich bei höheren und vor allem bei tieferen Temperaturen deutliche Abweichungen. Sie fallen aber hier weniger ins Auge, u. a. weil sie wegen der Beziehung $\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi \cdot T}$ nur mit der Quadratwurzel des Betrages eingehen, der sich beim Suszeptibilitätsvergleich ergibt. Darüber hinaus gehen beide Methoden jedoch auch von etwasunterschiedlichen Voraussetzungen aus, so daß die Darstellungen in gewissen Grenzen unabhängig sind.

6.3.1.4.2 Verbindungen $Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$ (Fe^{3+}, S=5/2)

In den folgenden Abbildungen 6.3.6 und 6.3.7 sind für die Mischkristalle $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$ (Abb. 6.3.6) und $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$ (Abb. 6.3.7) (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6) die berechneten $1/\chi$ -T-Kurven (durchgezogen) an die experimentellen Werte (Kreise) angepaßt. Die auf diese Weise ermittelten Parameter J/k [K] und g sind zusammen mit den Θ-Werten aus Tab. 5.7.2 in Tab. 6.3.2 zusammengestellt.

Tab. 6.3.2:

Parameter der Fe(III)-Mischkristalle

	$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$			$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$		
x_{para}	x	J/k [K]	g	Θ[K]	J/k [K]	g	Θ[K]
0.2	0.4	-11	1.90	-97	-10	2.05	-101
0.4	0.8	-15	1.94	-171	-13	2.05	-261
0.6	1.2	-19	1.93	-293	-18	1.97	-353
0.8	1.6	-27	1.94	-473	-28	2.04	-607
(0.8)	(1.6)	(-42)					

Für die am stärksten magnetisch verdünnte Verbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{0.4}Ga_{1.6}F_6$ (x=0.4) ist die Anpassung im gesamten Temperaturbereich befriedigend. Wie für die Cr(III)-Verbindungen kommt es auch bei den Fe(III)-Verbindungen mit zunehmender Konzentration an Fe(III)-Ionen im tiefen Temperaturbereich ab ca. T < 80K zu größeren Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten $1/\chi$ -Werten.

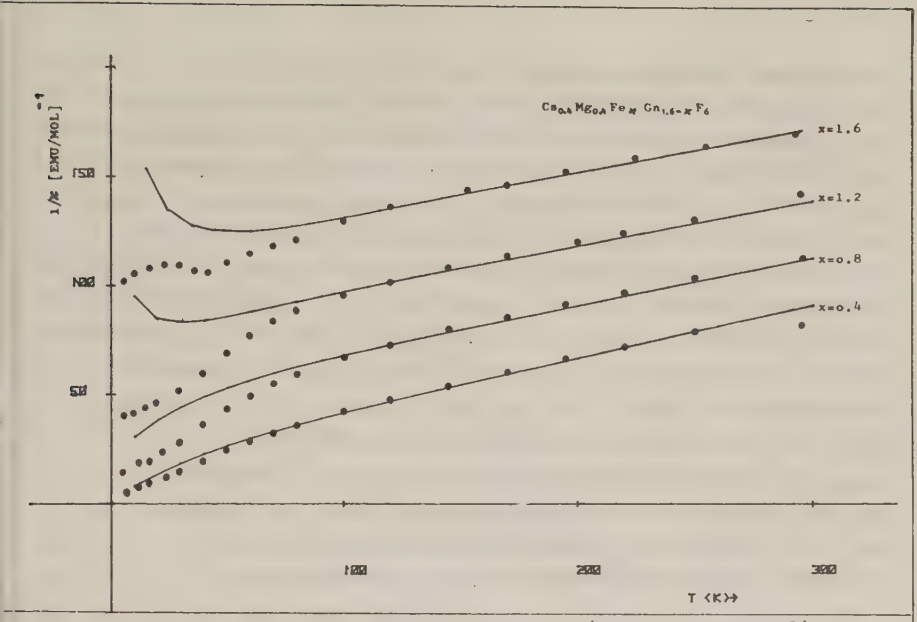


Abb.6.3.6: Anpassung der berechneten $1/\chi$-T-Kurven an die exp. Werte für die Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$

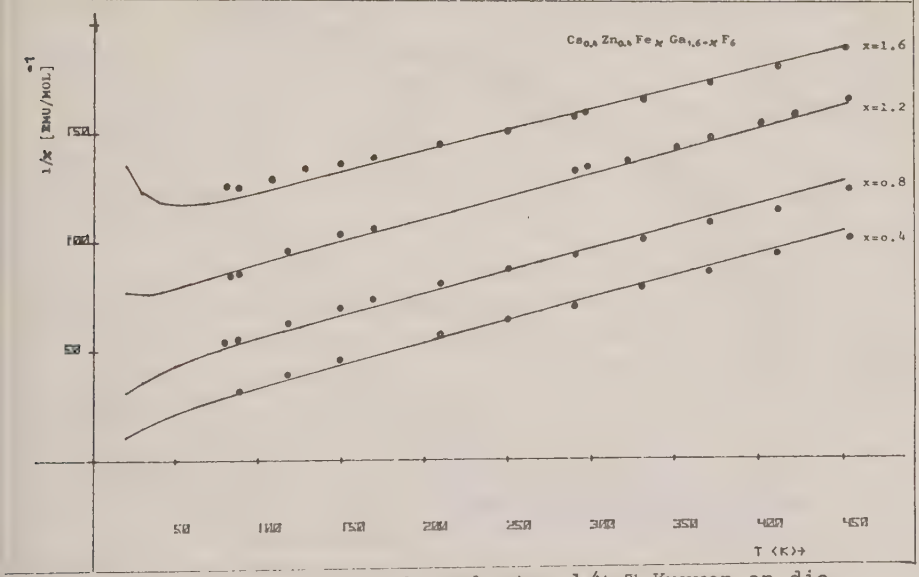


Abb.6.3.7: Anpassung der berechneten $1/\chi$-T-Kurven an die exp. Werte für die Verbindungen $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$

So ergeben die theoretischen Kurven für x=1.2 und 1.6 Minima im $1/\chi$ -T-Diagramm, die nur für x=1.6 auch in der experimentellen Kurve deutlich werden. Die Diskrepanz der $1/\chi$ -Werte ist aber im Tieftemperaturbereich beträchtlich. Für die analogen Zn-Verbindungen $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_xGa_{1.6-x}F_6$ liegen nur Meßwerte im Temperaturbereich $8OK \leqslant x \leqslant 45OK$ vor (24). Die bessere Übereinstimmung mit den Anpassungskurven, die sich somit allein auf den weniger kritischen Hochtemperaturbereich beschränken müssen, will daher nicht viel besagen. Jedoch ist festzuhalten, daß die unabhängigen Anpassungen zu Parametern führen, die gut mit denen der Mg-Verbindungen übereinstimmen. Die Austauschintegrale J/k (Tab. 6.3.2) nehmen erwartungsgemäß mit zunehmendem Fe(III)-Gehalt und parallel zu den Θ-Werten zu. Die g-Werte liegen in der Nähe von g=2.00, allerdings mit einer größeren Schwankungsbreite als bei den Cr(III)-Verbindungen.

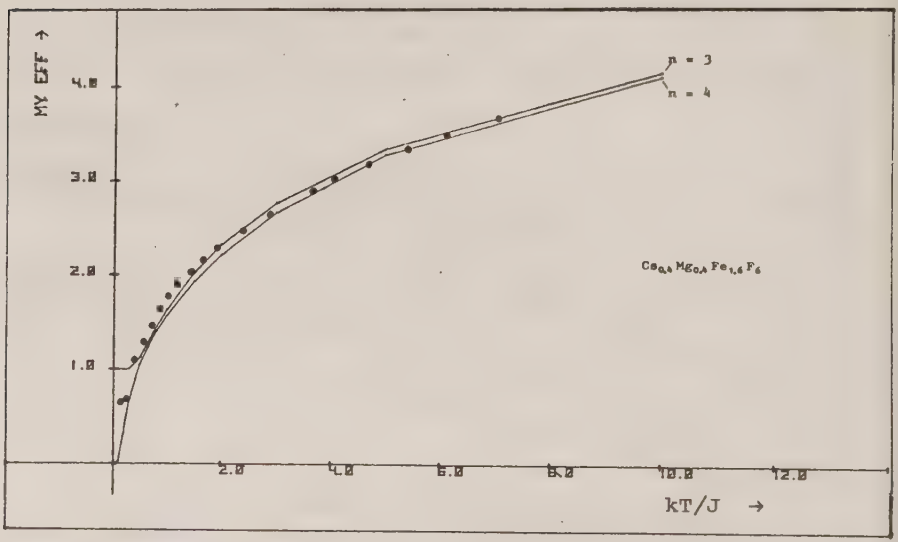


Abb.6.3.8: Anpassung der berechneten μ_{eff}-kT/J-Kurven an die exp. Werte für die Verbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

In Abb. 6.3.8 sind für $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$ die μ_{eff} gegen kT/J aufgetragen. Eine relativ gute Anpassung der gemessenen Momente (Kreise) an die unter Annahme von Clustern mit n=3 oder 4 Atomen berechneten μ_{eff}-Werte (durchgezogene Kurven) gelingt bei der Wahl von J/k = -42K (eingeklammert in Tab. 6.3.2). Dieser Wert ist höher als aus der Suszeptibilitätsanpassung erhalten. Die graphische Ähnlichkeit der Kurven erscheint aber bei der auf den μ_{eff}-Werten basierenden Auswertung selbst für den Fall der magnetisch konzentrierten Verbindung ungleich befriedigender.

6.3.1.4.3 Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_xGa_{1.6-x}F_6$ (Ti^{3+}, S=1/2)

In den Abb. 6.3.9 und 6.3.10 sind die berechneten $1/\chi$ -T-Kurven (durchgezogen) an die experimentellen Werte (Kreise) angepaßt. Die bei dieser Anpassung ermittelten Parameter J/k, g und λ sind zusammen mit den Θ -Werten aus Tab. 5.2.2 in Tab. 6.3.3 zusammengestellt:

Tab. 6.3.3:

Parameter der Ti(III)Mischkristalle

x_{para}	x	J/k [K]	g	λ [cm^{-1}]	Θ [K]
0.1	0.2	0	2.05	145	-29
0.2	0.4	-2	2.05	145	-39
0.4	0.8	-15	1.95	145	-54
0.8	1.6	-25	1.95	145	-49
(0.8)	(1.6)	(-43)			

Hier ergibt sich für den Mischkristall mit x=0.4 Ti^{3+} eine besonders gute Anpassung, die sowohl für die stärker verdünnte (x=0.2), als auch deutlicher für die konzentrierteren Verbindungen (x=0.8 und 1.6) nicht erreicht wird. Die Parallelität der gefundenen Austauschgröße J/k mit den beobachteten Θ- und μ_{red}-Werten ist befriedigend. Dies gilt auch für die Übereinstimmung von λ mit dem spektroskopischen Wert von 150 cm^{-1} (Kap. 5.2, S. 96) und für den g-Wert in der Nähe von 2.0.

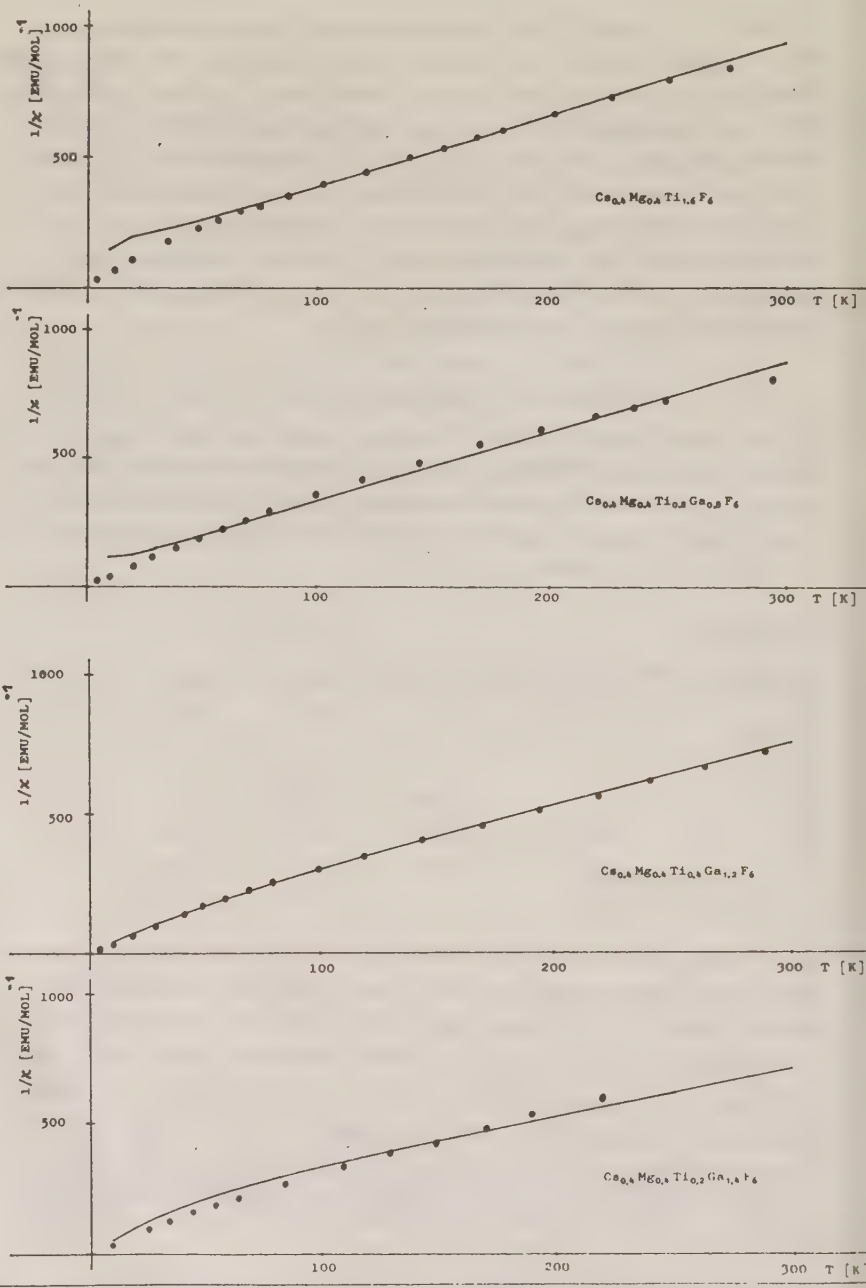


Abb.6.3.9.-10: Anpassung der berechneten $1/\chi$-T-Kurven an die exp. Werte für die Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_xGa_{1.6-x}F_6$

In Abb. 6.3.11. ist für $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$ μ_{eff} gegen kT/J aufgetragen. Die Anpassung unter Annahme von Gruppierungen n=3 und 4 ist hier weit weniger gut, als bei den entsprechenden Cr(III)- und Fe(III)-Verbindungen. Besonders bei tiefen Temperaturen ergeben sich beträchtliche Diskrepanzen. Das resultierende Austauschintegral J/k (Tab. 6.3.3 in Klammern) ist mit -43K deutlich größer, als aus der Anpassung der $1/\chi$ -Werte.

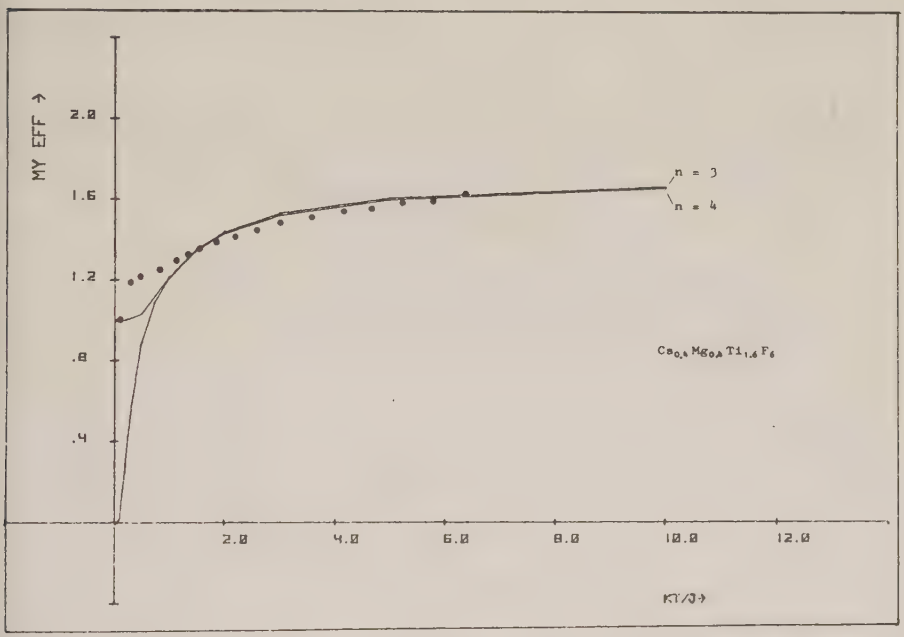


Abb.6.3.11: Anpassung der berechneten μ_{eff}-kT/J-Kurven an exp. Werte für die Verbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

6.3.1.4.4 Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_xGa_{1.6-x}F_6$ (V^{3+}, S=1)

In den Abb. 6.3.12 und 6.3.13 sind die berechneten $1/\chi$ -T-Kurven (durchgezogen) an die experimentellen $1/\chi$ -Werte (Kreise) angepaßt. Die bei dieser Anpassung ermittelten Parameter J/k, g und λ sind in Tab. 6.3.4 zusammen mit den Θ-Werten aus Tab. 5.3.2 aufgeführt.

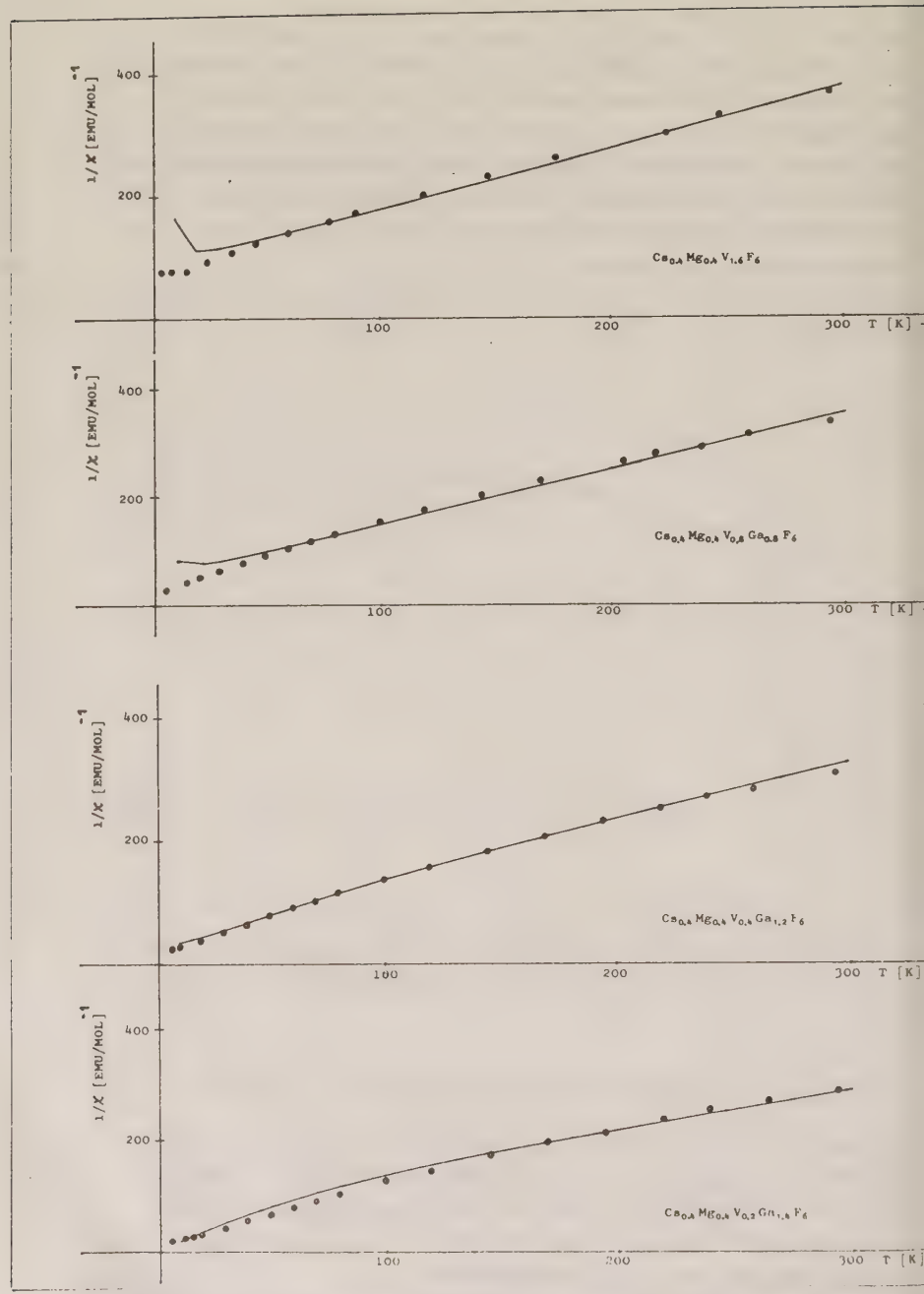


Abb.6.3.12.-13: Anpassung der berechneten $1/\chi$-T-Kurven an die exp. Werte für die Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_xGa_{1.6-x}F_6$

Tab. 6.3.4:

Parameter der V(III)-Mischkristalle

x_{para}	x	J/k [K]	g	λ [cm^{-1}]	Θ [K]
0.1	0.2	0	2.06	90	-50
0.2	0.4	-5	2.06	90	-57
0.4	0.8	-13	1.95	100	-61
0.6	1.6	-20	1.97	90	-96
(0.8)	(1.6)	(-32)			

Bei den V(III)-Verbindungen wiederholen sich im wesentlichen die Übereinstimmungen (am besten für x=0.4) und die Diskrepanz, wie sie bei den analogen Ti(III)-Verbindungen auftraten. Auch die erhaltenen Anpassungsparameter J/k sind von ähnlicher Größe.

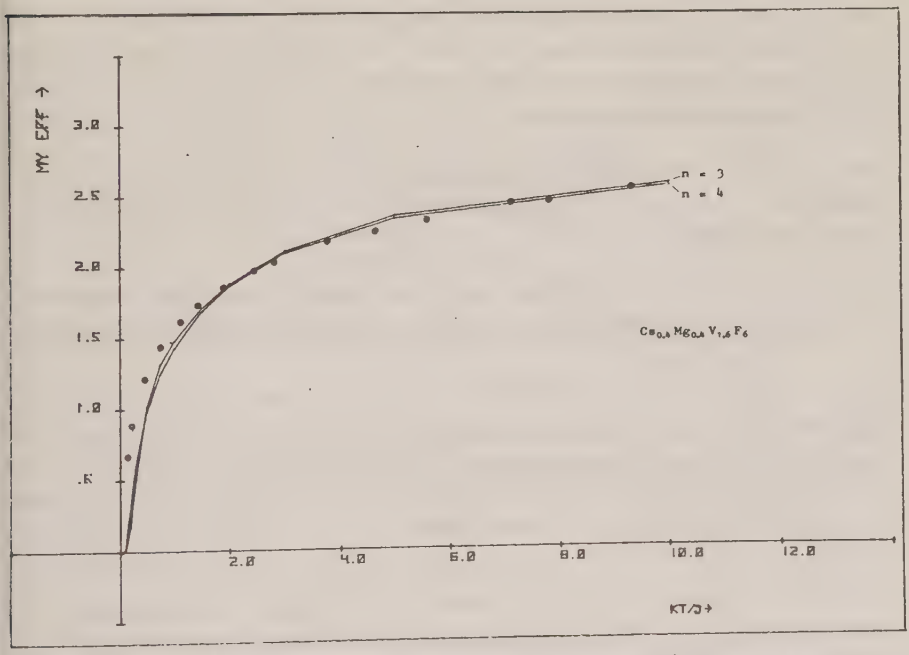


Abb.6.3.14: Anpassung der berechneten μ_{eff}-kT/J-Kurve an die exp. Werte für die Verbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$

Besser als bei der Titanverbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$ läßt sich aber die Anpassung an die für Cluster von n=3 und 4 Atome berechneten μ_{eff}-Kurven vornehmen (Abb. 6.3.14); allerdings muß auch hier ein höherer Wert für J/k (eingeklammert in Tab. 6.3.4) gewählt werden.

6.3.2 Antiferromagnetischer Austausch in magnetisch konzentrierten AMF_4-Verbindungen

6.3.2.1 Ermittlung des Austauschintegrals aus Knickpunkten in der reziproken Suszeptibilitätskurve

Zur Ermittlung des Austauschintegrals geht man von einem Hamilton-Operator $\mathcal{H}$ aus, der die Energie eines Systems von N Atomen beschreibt, wobei nur die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn berücksichtigt wird:

$$\mathcal{H} = 2\,|J|\sum_{\langle ij\rangle}\vec{s}_i\vec{s}_j - g\mu_B H\left(\sum_i s_{ij} - \sum_j s_{jz}\right) \quad (101,102). \quad [I]$$

g ist der Lande-Faktor, H das angelegte Magnetfeld und z die Richtung dieses Feldes.

Für antiferromagnetische Verbindungen sind einige Relationen angegeben, mit deren Hilfe man Werte für das Austauschintegral berechnen kann.

a) Die erste Relation führt zu einer Proportionalität zwischen $|J|$ und der Ordnungstemperatur T_N (Molekularfeldnäherung, MF):

$$|J|/k = \Phi(z,S)\cdot T_N \quad (107).$$

Dabei ist k die Bolzmannkonstante und $\Phi(z,S)$ eine Funktion der Zahl der nächsten Nachbarn z und des Spins S.

b) Die zweite Relation lautet (MF):

$$|J|/k = \Gamma(z,S)\, C_M/\chi(T_N) \quad (107).$$

Dabei ist $\Gamma(z,S)$ eine Funktion von z und S, C_M die molare Curie-Konstante und $\chi(T_N)$ die molare Suszeptiblität bei der Temperatur T_N. Smart (107) hat die Werte für $\Phi(z,S)$ und $\Gamma(z,S)$ für verschiedene Werte von z und S berechnet.

c) Nach Stanley und Kaplan (64,108) läßt sich die Austauschwechselwirkung in antiferromagnetischen Schichten auch aus folgender Beziehung berechnen:

$$k \cdot T_N / |J| = 1/10 \, (z-1) \, (2S(S+1)-1).$$

k, z und S haben die gleiche Bedeutung wie unter a und b.

d) Eine ähnliche Formel gibt Lines (110) für die Temperatur der maximalen Suszeptibilität $T\chi_{max}$ an:

$$k \cdot T_{\chi_{max}} / |J| = 1.12 \, S(S+1) + 0.10.$$

Die mit Hilfe dieser Beziehungen erhaltenen Werte für $|J|/k$ sind in den Tab. 6.3.5 ff. angegeben.

6.3.2.2 Hochtemperaturanpassung

Man kann Werte für $|J|/k$ auch aus einer Anpassung an die experimentelle $1/\chi$ -T-Kurven erhalten. Das Austauschintegral wird dabei nicht aus punktuellen Größen wie T_N oder $C_M/\chi\,(T_N)$ ermittelt, sondern mit Hilfe einer größeren Zahl von Werten für $T \geq T_N$. Die Rechnung geht dabei von folgender Gleichung aus, die aus der Beziehung [I] abgeleitet ist:

$$1/\bar{\chi} = \frac{N g^2 \mu_B^2}{\chi \cdot |J|} = \frac{3\,\Theta}{S(S+1)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{b_n}{\Theta^n} \quad (35,101,102) \; [II]$$

Dabei ist $\bar{\chi}$ die reduzierte Suszeptibilität ($\bar{\chi} = \frac{|J| \cdot \chi}{N g^2 \mu_B^2}$) und Θ die reduzierte Temperatur ($\Theta = kT/|J|$). b_n ist ein Koeffizient, der von z und S abhängt. Ausgehend von Beziehungen, die Rushbrooke und Wood (101,102) angegeben haben, und die in Form von Matrizen für verschiedene Spins S und verschiedene Umgebungen z tabelliert sind, kann man die Koeffizienten b_n bis n=6 bestimmen.

Für z=4 und S=1/2 (b_o=1) z. B. wird Gleichung [II] zu:

$$1/\bar{\chi} = 4\,\Theta\,(1 + 2\,\Theta^{-1} + 2\,\Theta^{-2} + 1.33\,\Theta^{-3} + 0.25\,\Theta^{-4} - 0.48\,\Theta^{-5} + 0.0014\,\Theta^{-6}).$$

Durch Anpassung dieser Funktion an die experimentellen Suszeptibilitätswerte (mit Hilfe eines Kleinste-Fehler-

quadrate-Programms) bei Variation von $|J|/k$ und g, können die besten Werte für $|J|/k$ und g ermittelt werden.

6.3.2.3 Anpassung der berechneten an die experimentellen $1/\chi$ -Werte

6.3.2.3.1 Verbindungen $ATiF_4$

In Tab. 6.3.5 sind die nach den in Abschnitt 6.3.2.1 und 6.3.2.2 skizzierten Verfahren ermittelten Austauschintegrale $|J|/k$ angegeben.

Tab. 6.3.5:
Parameter der Verbindungen $ATiF_4$

Beziehung	$NaTiF_4$	$KTiF_4$	$RbTiF_4$	$CsTiF_4$
	$\|J\|/k$ [K]			
a. Molekularfeldnähe-rung (MF) (z,S)=0.5	15	40	65	75
b. (MF) (z,S)=0.25	44	64	73	82
d. Lines	32	85	138	160
Hochtemp. entwicklung z=4	31 g=1.88	49 g=1.86	68 g=2.18	89 g=2.30

Die Resultate streuen stark. Vor allem Methode d (nach Lines) liefert sehr hohe Werte. Im mittleren Bereich liegen die nach der Hochtemperaturentwicklung erhaltenen Werte $|J|/k$. Mit diesen und den angegebenen g-Werten als Parametern wurden die reziproken Suszeptibilitätskurven $1/\chi$ -T- berechnet und in Abb. 6.3.15 dargestellt (durchgezogene Kurven). Man findet relativ gute Übereinstimmung mit den gemessenen Suszeptibilitäten. Allerdings ergeben sich dabei für $RbTiF_4$ und $CsTiF_4$ sehr hohe g-Werte. Der Absolutbetrag von $|J|/k$ ist direkt proportional zu $T_{\chi max}$ dieser Kurven.

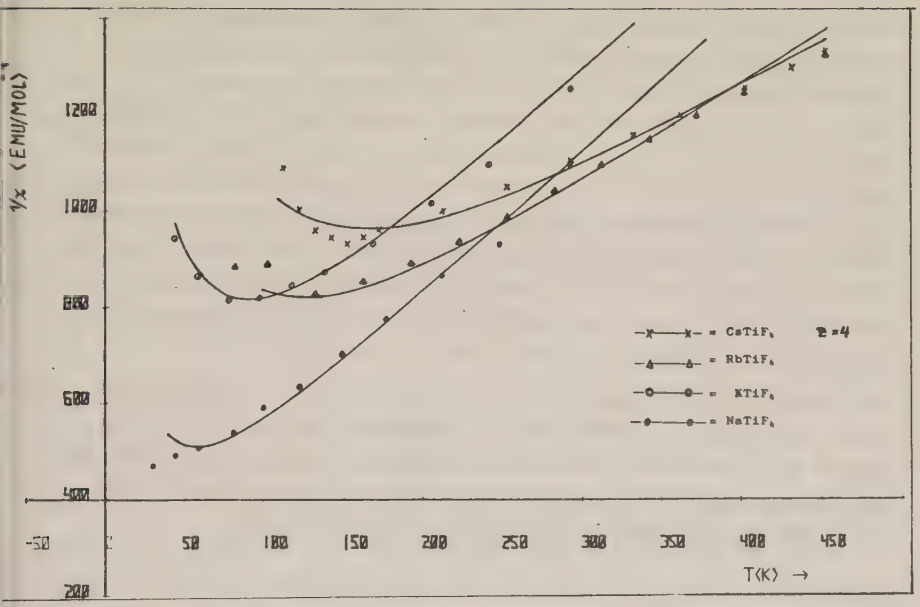


Abb.6.3.15: Mit den Parametern der Tab.6.3.5. berechnete $1/\chi$-T-Kurven der Verbindungen $ATiF_4$

6.3.2.3.2 Verbindungen $ACoF_4$

In Tab. 6.3.6 sind die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Austauschintegrale $|J|/k$ [K] angegeben

Tab. 6.3.6:

Parameter der Verbindungen $ACoF_4$

	$\|J\|/k$ [K]			
Beziehung	$NaCoF_4$	$KCoF_4$	$RbCoF_4$	$CsCoF_4$
a.(MF) (z,S)=0.0625	10	13	5	6
b. (MF) (z,S)=0.03125	10	11	9	9
c. Stanley u. Kaplan	45	39	18	18
d. Lines	24	30	12	15
Hochtemp.	16	18	(14)	(14)
entwicklung z=4	g=2.05	g=2.00	g=1.90	g=1.90
Hochtemp.			(24)	(24)
entwicklung z=2			g=1.90	g=1.90

Wieder liefert die Methode der Hochtemperaturanpassung Werte für die Austauschintegrale, die etwa dem Mittel aller gefundenen Werte entsprechen. Die mit diesen Parametern errechneten reziproken Suszeptibilitätskurven sind in den Abb. 6.3.16. und 6.3.17 dargestellt (durchgezogene Linien). Man findet bei $KCoF_4$ und $NaCoF_4$ bis hin zum Neelpunkt relativ gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Suszeptibilitäten (Abb. 6.3.16). Bei den Verbindungen $RbCoF_4$ und $CsCoF_4$ ist es dagegen nicht möglich, mit der Modellannahme von 4 magnetischen Nachbarn (z=4) in planar-quadratischer Umgebung die Lage des Neelpunktes zu reproduzieren (Abb. 6.3.17).

Auch der Versuch einer Anpassung mit z=2, d. h. linearer Umgebung (siehe dazu ausführlich im nächsten Kapitel) führt zu keiner befriedigenden Übereinstimmung. Möglicherweise ist das ein Hinweis auf eine ganz andere Polyederverknüpfung in den noch unbekannten Strukturen dieser Verbindungen.

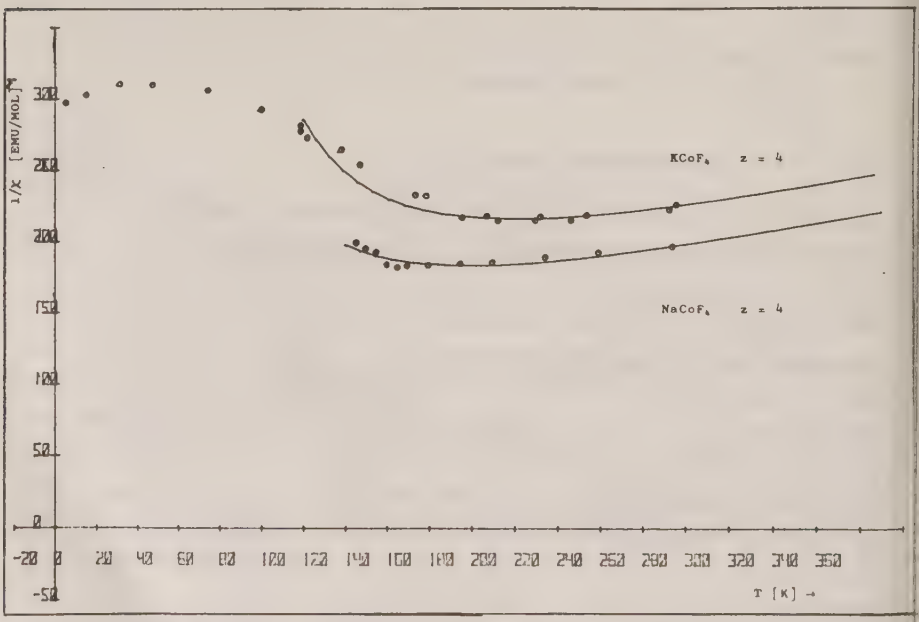


Abb.6.3.16: Mit den Parametern der Tab.6.3.6. berechnete $1/\chi$-T-Kurven der Verbindungen $KCoF_4$ und $NaCoF_4$

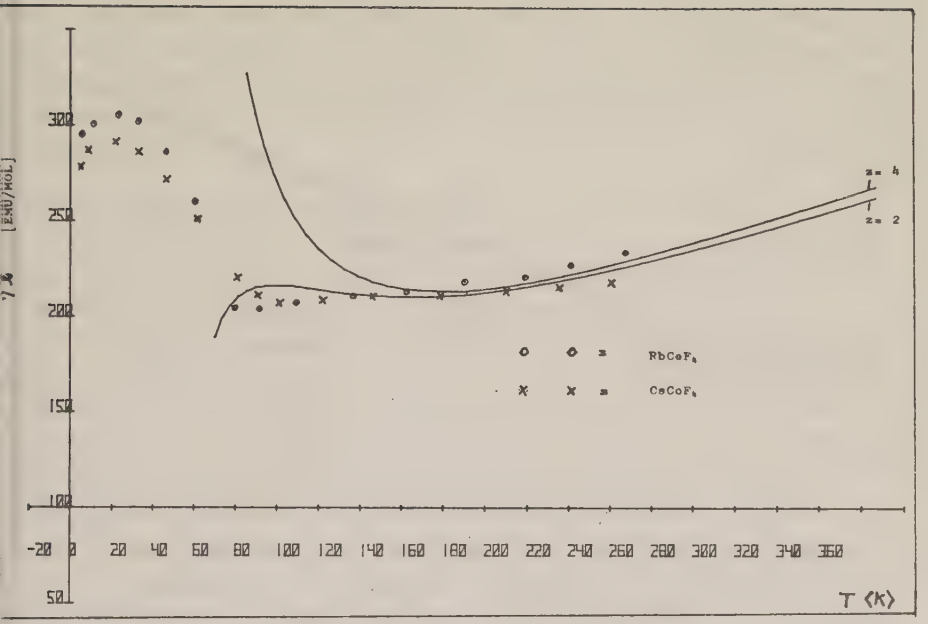


Abb.6.3.17: Mit den Parametern der Tab.6.3.6. berechnete $1/\chi$-T-Kurven der Verbindungen $RbCoF_4$ und $CsCoF_4$

6.3.2.3.3 Verbindungen $ACrF_4$

Um das Verfahren der Ermittlung von $|J|/k$-Werten durch Anpassung an den Hochtemperaturverlauf der $1/\chi$ -T-Kurven zu überprüfen und um die erhaltenen Werte für die Austauschintegrale miteinander zu vergleichen, wurden auch die früher im Arbeitskreis dargestellten Verbindungen $ACrF_4$ (A=Cs,Tl,Rb,K, Na) (79,80) in der beschriebenen Weise ausgewertet. In Tab. 6.3.7 sind die dabei ermittelten Austauschintegrale $|J|/k$ angegeben.

Mit der Annahme von 4 magnetischen Nachbarn (z=4) erhält man die in den Abb. 6.3.18 und 6.3.19 dargestellten errechneten reziproken Suszeptibilitätskurven (durchgezogene Linien). Die Anpassung an die experimentellen Suszeptibilitätswerte gelingt nur bei $TlCrF_4$ gut. Bei $NaCrF_4$ ist sie schon sehr mangelhaft, obwohl das Minimum noch annähernd bei der richtigen Temperatur reproduziert wird. (Abb. 6.3.18).

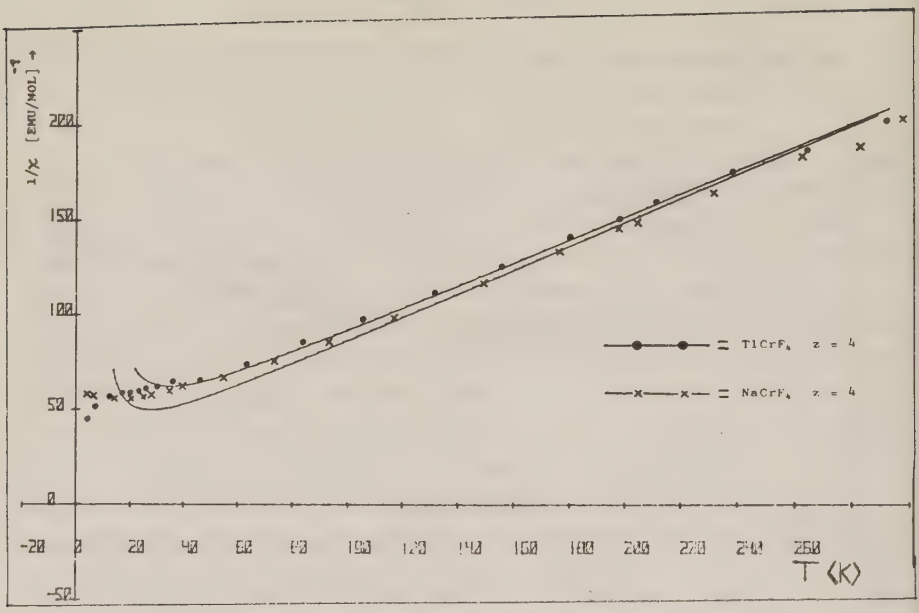


Abb.6.3.18: Mit den Parametern der Tab.6.3.7. berechnete $1/\chi$-T-Kurven der Verbindungen $TlCrF_4$ und $NaCrF_4$

Tab. 6.3.7:

Parameter der Verbindungen $ACrF_4$

	$\|J\|/k$ [K]				
Beziehung	$NaCrF_4$	$KCrF_4$	$RbCrF_4$	$TlCrF_4$	$CsCrF_4$
a. (MF) (z,S)=0.1	1.5	2.5	3	3	5.5
b. (MF) (z,S)=0.05	5	5.5	7	5.5	10
c. Stanley und Kaplan	4	8	10	10	20
d. Lines	4	6	7	6	13
Hochtemp.	3	(5)	(4)	5	(7)
entwicklung z=4	g=1.84	g=1.85	g=1.82	g=1.87	g=1.84
Hochtemp.		7	9		12
entwicklung z=2		g=1.87	g=1.85		g=1.84

Auch für A=Cs,Rb,K wird zwar die Temperatur des Minimums ungefähr richtig wiedergegeben, aber die Übereinstimmung mit den experimentellen $1/\chi$-Werten ist sehr schlecht (Abb. 6.3.19).

Dieses Ergebnis ist in Einklang mit dem Befund, daß für $TlCrF_4$ der $TlAlF_4$-Typ anzunehmen ist (80). Ebenso kristallisiert $NaCrF_4$ in einer Schichtstruktur, wobei aber durch Übergang

zur cis-Eckenverknüpfung der CrF_6-Oktaeder in einer Richtung eine Aufrauhung der Schichten bewirkt wird (80). Dadurch werden stark von der Linearität abweichende Cr-F-Cr-Brückenwinkel erzeugt (≈ 148° für die trans- und ≈ 150° für die cis-Verknüpfung).

$CsCrF_4$ dagegen kristallisiert in einem neuen hexagonalen Strukturtyp (14,80), dessen Grundanordnung aus Dreierketten von CrF_6-Oktaedern besteht. In der Ebene der triangularen Einheiten Cr_3F_9 beträgt der Brückenwinkel der cis-Verknüpfung ≈ 149° und ist somit für σ-Superaustauschwechselwirkung nicht besonders günstig. Dagegen sind die Möglichkeiten für den Superaustausch in Richtung [001] - senkrecht dazu - sehr viel besser; hier sind die Oktaeder fast linear verknüpft (Cr-F-Cr-Winkel: ≈ 178°). Es liegt darum nahe anzunehmen, daß die magnetischen Wechselwirkungen innerhalb dieser Ketten parallel zur c-Achse vorherrschen. Damit ist in 1. Näherung für jedes Cr^{3+}-Ion nur eine Umgebung von 2 magnetischen Nachbarn (z=2) zu berücksichtigen.

Da auch für $KCrF_4$ eine Überstruktur dieses Typs gefunden wurde (39), kann diese Modellannahme auch auf diese Verbindung ausgedehnt werden. Abb. 6.3.20 zeigt die entsprechend für z=2 errechneten reziproken Suszeptibilitätskurven (durchgezogene Linien, J/k-Werte in Tab. 6.3.7).

Die Anpassung ist für $CsCrF_4$ bis T ≈ 30K sehr gut. Dies bestätigt die Annahme von hauptsächlich 1-dimensionalen Wechselwirkungen längs der c-Achse. Auch für $KCrF_4$ ist die Anpassung deutlich besser als mit z=4; allerdings nicht so gut wie für $CsCrF_4$, v. a. für höhere Temperaturen. Dies könnte mit dem Befund korrelieren, daß für $KCrF_4$ auch in c-Richtung stärker von der Linearität abweichende Cr-F-Cr-Brückenwinkel gefunden wurden (39).

Am schlechtesten ist die Anpassung für $RbCrF_4$. Dies war zu erwarten, da die magnetischen Daten für die Modifikation $RbCrF_4$ (I) vorliegen, die eine Variante des $TlAlF_4$-Typs ist (80). Wie Abb. 6.3.19 zeigt, ist allerdings auch die Anpassung mit z=4 schlecht.

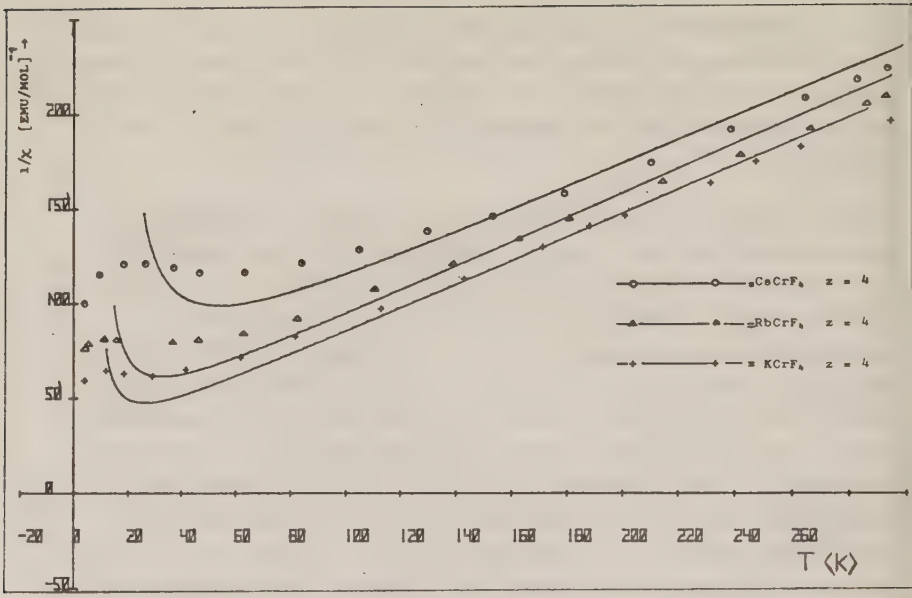


Abb.6.3.19: Mit z=4 berechnete $1/\chi$-T-Kurven der Verbindungen $ACrF_4$ (A= Cs,Rb,K)

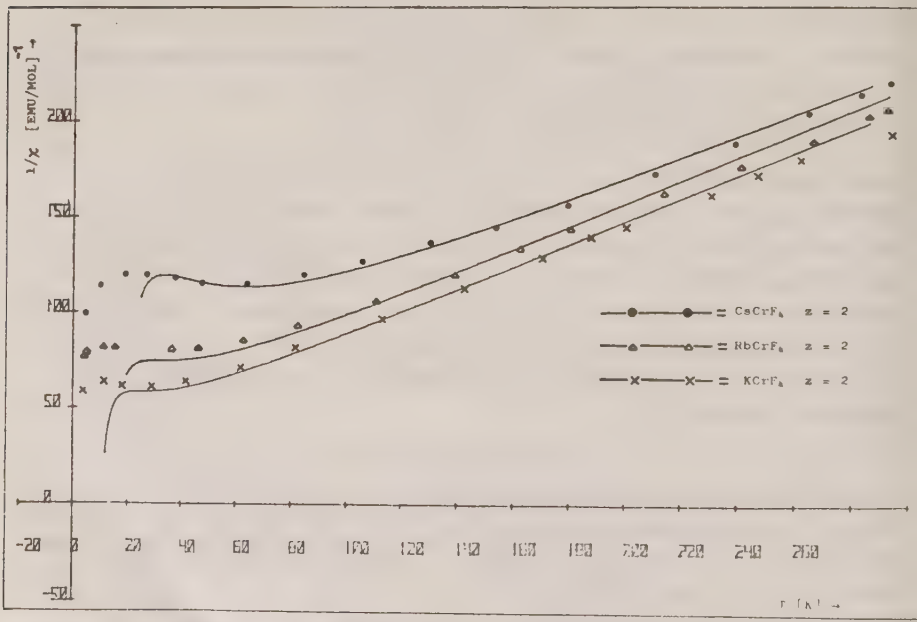


Abb.6.3.20: Mit z=2 berechnete $1/\chi$-T- Kurven der Verbindungen $ACrF_4$ (A= Cs,Rb,K)

6.4 Zusammenfassung

6.4.1 Vergleich der berechneten mit den experimentellen Suszeptibilitäten

Für die Fluorbronzen $Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}M^{III}_{x}Ga_{1.6-x}F_6$ gelingt die Anpassung der berechneten $1/\chi$ -T-Kurven an die experimentellen $1/\chi$ -Werte bei den stark diamagnetisch verdünnten Mischkristallen (x=0.2 und x=0.4) im gesamten Temperaturbereich gut. Das magnetische Verhalten dieser Verbindungen scheint somit weitgehend durch antiferromagnetische Wechselwirkungen in kleinen Gruppierungen über F^--Brücken verbundener M-Teilchen bestimmt zu sein. Größe und Verteilung dieser Gruppen scheint der Statistik zu gehorchen (vgl. Kap. 6.3.1).

Mit zunehmender Konzentration an magnetischen Ionen kann das magnetische Verhalten der untersuchten Fluorbronzen nur im Temperaturbereich oberhalb Flüssigluft-Temperatur gut mit den in Kap. 6.3.1 gemachten Annahmen beschrieben werden. Dagegen kommt es unterhalb Flüssigluft-Temperatur zu merklichen Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten reziproken Suszeptibilitäten. Dafür könnten möglicherweise folgende Gründe verantwortlich sein:

a) Ist die Konzentration des magnetischen Ions größer als x=0.4, sind nach der Statistik schon Gruppierungen mit $n > 4$ zu erwarten (Abb. 6.3.2, S.159). Deren magnetisches Verhalten wurde dem der Gruppen mit n=3 und n=4 gleichgesetzt und additiv berücksichtigt. Diese Näherung könnte sich bei tiefen Temperaturen, wo kooperative Wechselwirkungen größere Bereiche umfassen, als nicht mehr zulässig erweisen. Dem steht allerdings entgegen, daß das magnetische Verhalten auch der Verbindungen mit der größten Konzentration an magnetischen Ionen (x=1.6) nach Figgis und Earnshaw (41) unter der Annahme des Vorliegens von Gruppierungen mit n=3 und n=4 befriedigend wiedergegeben werden kann (μ_{eff}-Kurven).

b) Die Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}M^{III}_{x}Ga_{1.6-x}F_6$ (M(III) = Ti,V) enthalten Ionen mit Triplett-Grundzuständen. In diesen Verbindungen können bei tiefen Temperaturen Anteile ferromagnetischer Superaustausch-Kopplungen auftreten, vor allem bei größeren Konzentra-

tionen an magnetischen Ionen. Dies würde zu einer geringeren Abnahme der Suszeptibilitäten, d. h. zu kleineren $1/\chi$ -Werten führen, als wenn ausschließlich antiferromagnetischer Austausch vorläge. Solche ferromagnetischen Komponenten konnten an magnetisch konzentrierten Fluorbronzen und modifizierten Pyrochloren mit e_g^o-konfigurierten Ionen nachgewiesen werden (Kap. 6.2.2.3). Diese ferromagnetischen Komponenten könnten dafür verantwortlich sein, daß bei tiefen Temperaturen die experimentellen $1/\chi$-Werte kleiner sind, als die berechneten und daß die in den berechneten $1/\chi$ -T-Kurven auftretenden antiferromagnetischen Knickpunkte in den experimentellen Kurven nicht oder weniger ausgeprägt auftreten.

Dies gilt allerdings nicht für die Verbindungen, in denen als magnetische Ionen Cr^{3+} und Fe^{3+} vorliegen, die Singulett-Grundzustände haben. In diesen Verbindungen treten aber ebenfalls bei tiefen Temperaturen deutliche Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen reziproken Suszeptibilitäten auf.

c) Einige Autoren (113) diskutieren die Möglichkeit, daß sowohl g als auch J mit der Temperatur variieren könnte. Wie bereits

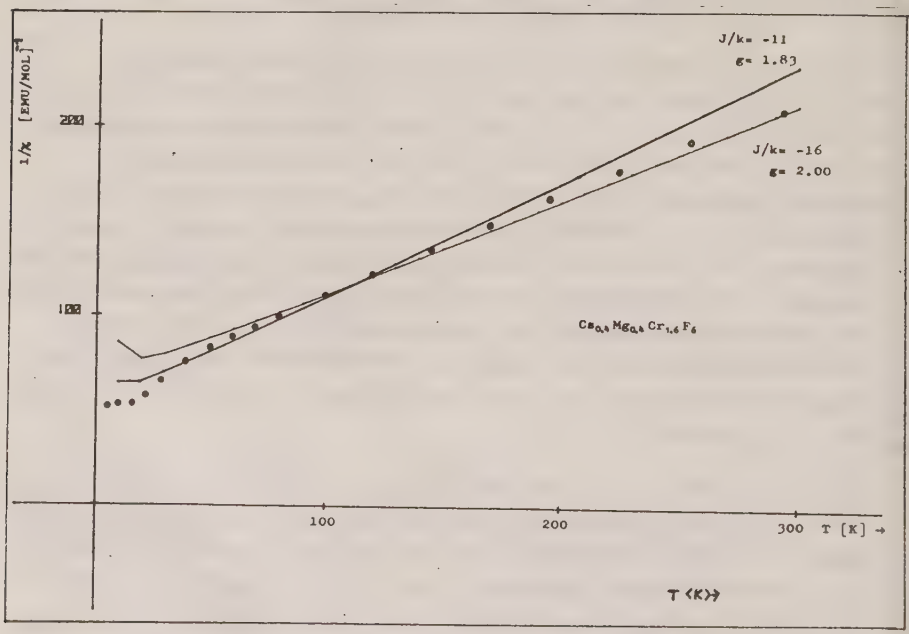


Abb.6.4.1: Anpassung der exp. $1/\chi$-Werte mit zwei Wertepaare J/k und g

mit zwei Wertepaaren J/k und g eine beträchlich bessere Anpassung an die experimentellen $1/\chi$ -Werte auch bei tiefen Temperaturen erreicht werden kann, ist in Abb. 6.4.1 am Beispiel der Verbindung $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$ gezeigt (Parameter in der Abbildung). Eine solche Variation der J- und g-Werte würde allerdings das Problem beträchtlich komplizieren.

Für die untersuchten $AM^{III}F_4$-Verbindungen liefert die Methode der Hochtemperaturanpassung an die $1/\chi$ -T-Kurven im Bereich $T > T_N$ für einige Verbindungen recht gute Übereinstimmungen zwischen berechneten und experimentellen Werten. Dabei scheint die Güte der Anpassung sowohl von der Zahl der am stärksten wechselwirkenden magnetischen Nachbarn als auch vom Brückenwinkel M-F-M beeinfluβt zu werden. So liefert die Annahme z=4 bei den Verbindungen $NaM^{III}F_4$ noch annehmbare Anpassungen, obwohl die Brückenwinkel schon stark von 180° abweichen. Andererseits gelingt die Anpassung beim $CsCrF_4$ sehr gut mit z=2, obwohl jedes Cr^{3+}-Ion noch mit 2 weiteren Cr^{3+}-Ionen verbunden ist, die anscheinend deutlich schwächer zur Wechselwirkung beitragen. Aus strukturellen Gründen ist dies auch zu erwarten.

6.4.2 Austauschintegrale J/k

Die bei der Anpassung ermittelten Austauschintegrale J/k [K] sind ein Maβ für die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung in den Verbindungen. Für die Fluorbronzen sind die absoluten Beträge annähernd proportional zur magnetischen Verdünnung der jeweiligen Verbindung und zum Betrag der Curie-Weiss-Konstante Θ bzw. $\Theta - \Theta_0$. Sie entsprechen damit auch dem abgestuften Verlauf der μ_{red}-Kurven dieser Verbindungen. Innerhalb der AMF_4-Verbindungen sind die Austauschintegrale J/k direkt proportional zur Neeltemperatur.

Beim Vergleich innerhalb der Fluorbronzen mit verschiedenen M^{3+}-Kationen (M^{3+} = Ti,V,Cr,Fe) sind die Austauschintegrale jeweils für die Eisen(III)-Verbindungen deutlich am größten. Sie betragen absolut das ca. eineinhalb- bis zweifache der Werte der entsprechend diamagnetisch verdünnten Cr(III)-Verbindungen. Dies steht in Einklang mit zahlreichen Befunden,

wonach halbbesetzte Orbitale (Fe^{3+}: e_g^2) viel stärker koppeln als leere (Cr^{3+}: e_g^o) und entspricht der Abstufung der μ_{red}-Kurven (vgl. Kap. 6).

Auch für die $ACrF_4$-Verbindungen werden deutlich kleinere $|J|/k$-Werte gefunden als für die $AFeF_4$-Verbindungen, deren Austauschintegrale von anderen Autoren nach der gleichen Methode ermittelt wurden (Tab. 6.4.1). Zum Vergleich sind die $|J|/k$-Werte der $ACrF_4$-Verbindungen aus Tab. 6.3.7 mitaufgeführt.

Tab. 6.4.1:

$|J|/k$-Werte der $AFeF_4$- und $ACrF_4$-Verbindungen

Verbindung	$\|J\|/k$ [K]	Verbindung	$\|J\|/k$ [K]
$NaFeF_4$ (36)	23	$NaCrF_4$	3
$KFeF_4$ (36)	26.5	$KCrF_4$	7
NH_4FeF_4 (91)	26		
$RbFeF_4$ (36)	23	$RbCrF_4$	9
$CsFeF_4$ (36)	28	$CsCrF_4$	12

Zwischen den Verbindungen mit e_g^o-konfigurierten Ionen (M^{3+} = Ti,V,Cr) ist in den Fluorbronzen die Abstufung in den Austauschintegralen weniger deutlich. Betrachtet man die Beträge, so sollte die Kopplung in den V(III)-Verbindungen geringfügig stärker sein als in den Cr(III)-Verbindungen. Besonders auffällig sind die relativ großen J/k-Werte für die Verbindungen $Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_xGa_{1.6-x}F_6$ (x=0.8 und x=1.6), die die J/k-Werte der jeweiligen Cr(III)- und V(III)-Verbindungen deutlich übertreffen.

Die Abstufung im Verlauf der μ_{red}-Kurven deutet nämlich gerade auf die umgekehrte Reihenfolge in der Stärke des antiferromagnetischen Austausches hin, wie sie aufgrund der Ionenradien ($r_{Cr^{3+}} < r_{V^{3+}} < r_{Ti^{3+}}$) und der Elektronenkonfigurationen auch erwartet wird.

Über Erwarten hohe Werte für die Austauschintegrale $|J|/k$ finden sich auch für die $ATiF_4$-Verbindungen mit überwiegend

zweidimensionalen antiferromagnetischen Wechselwirkungen (Kap. 6.3.2.3.1). Diese liegen sogar noch höher als die |J|/k-Werte der entsprechenden $AFeF_4$-Verbindungen. Schon die sehr hohen Neeltemperaturen der $ATiF_4$-Verbindungen stehen in gewissem Widerspruch zu dem für e_g^o-konfigurierte Ionen erwarteten relativ schwachen Austausch. So zeigen z. B. die Verbindungen KVF_4 (9) und $CsVF_4$ (120) keinen Neelpunkt bis Flüssigluft-Temperatur und auch die $ACrF_4$-Verbindungen haben sehr niedrige Neeltemperaturen (79).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Abschätzung der Austauschintegrale zum Teil Ergebnisse liefert, die den aus den μ_{red}-Kurven bestimmten relativen Wechselwirkungsintensitäten entsprechen. Andererseits sind einige Befunde jedoch auch widersprüchlich. Dies verwundert allerdings nicht, da - worauf schon hingewiesen wurde - neben anderen Einflüssen z. B. die Winkelung der Oktaederverknüpfung eine theoretische Behandlung erschwert und hier nur mangelhaft berücksichtigt werden konnte. In Kap. 6.2 wurde jedoch deutlich gemacht, daß schon geringfügige Änderungen in den Brückenwinkeln merkliche Einflüsse auf den Superaustausch ausüben können. Von daher ist es sogar erstaunlich, daß im Ganzen befriedigend korrelierbare Ergebnisse resultieren.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung und Analyse der Verbindungen

Einige wesentliche Angaben zur Darstellung und Analyse der Verbindungen wurden schon im Allgemeinen Teil gemacht. Für die Mitteilung ergänzender Details wurde daher im Folgenden nach Möglichkeit die Form von Tabellen gewählt.

1.1 Präparation

1.1.1 Binäre und ternäre Verbindungen

$RbHF_2$: Das Karbonat Rb_2CO_3 (Schuchardt, reinst) wurde in überschüssiger 40 %iger Flussäure gelöst und bis zur Kristallisation eingedampft.

TlF : Das Karbonat Tl_2CO_3 (Schuchardt, reinst) wurde in überschüssiger 40 %iger Flussäure gelöst und mehrmals zur Trockene eingedampft

$CsBF_4$: Das Karbonat Cs_2CO_3 (Merck, reinst) wurde unter Rühren in 40 %ige Fluoroborsäure gegeben; der fein kristalline Niederschlag wird gewaschen und bei 110° getrocknet (24).

MgF_2 : Wasserhaltiges MgF_2, aus $MgCO_3$ (Merck, p.a.) und 40 %iger HF dargestellt, wurde im Frigen-Strom (Frigen 12, Höchst) im Pt-Schiffchen 6 Stunden bei 550° C entwässert (89).

ZnF_2 : Basisches Zinkcarbonat (Merck, rein) wurde mit Thioacetamid gefällt; das getrocknete ZnS wurde im Korundschiffchen im Monelrohr 5 Stunden bei 450°C einem Fluorstrom (Kali-Chemie) ausgesetzt.

FeF_3, CrF_3, VF_3 : Die entsprechenden wasserfreien Chloride ($FeCl_3$: durch Überleiten von Chlor über Fe-Draht und anschließender Sublimation hergestellt; $CrCl_3$: Riedel de Haen, p.a.; VCl_3: Schuchardt, p.a.) wurden bei 600°C im HF-Strom zum Fluorid umgesetzt.

GaF_3, ScF_3 : Die wasserhaltigen Fluoride wurden bei 500°C im HF-Strom entwässert.

VF_2 : Durch Synproportionierung von VF_3 und feinkörnigem V-Metall (Goodfellow Metals, Teilchengröße 1-500 microns) in verschweißten Pt-Ampullen bei 800°C, Reaktionsdauer ≈ 60 Stunden.

TiF_3 : Eine Lösung von NH_4F (Merck, p.a.) wurde mit 15 %iger $TiCl_3$-Lösung unter N_2 versetzt. Das entstandene violette $(NH_4)_3TiF_6$ wurde anschließend im Pt-Schiffchen unter O_2-freiem N_2 2 Stunden lang auf 500°C erhitzt. Dabei entsteht TiF_3 und das flüchtige NH_4F (95).
Dieses Präparat wurde anschließend in einem Pt-Fingertiegel 3 Stunden im O_2-freien H_2/N_2-Strom auf 700°C erhitzt. Bei dieser Temperatur kann der Wasserstoff durch das Platin diffundieren und eventuell vorhandes Ti(IV) reduzieren (123).

$[Co(NH_3)_6]$
Cl_3: Eine wässrige Lösung von $CoCl_2$ (Merck, p.a.) und NH_4Cl (Merck, p.a.) wurde mit konz. NH_3 versetzt und durch die Lösung wurde ein kräftiger Luftstrom gesaugt. Das abgesaugte Produkt wurde gewaschen und bei 110°C getrocknet (132).

$ACuCl_3$
(A=Cs,Rb,K): $CuCl_2$ (Merck, p.a.) wurde in neutraler (Cs), essigsaurer (Rb) bzw. salzsaurer (K) Lösung mit ACl_3 (Merck, p.a.) versezt; die abgesaugten Produkte $ACuCl_3$ wurden gewaschen und bei 110°C getrocknet (26).

$CsMF_4$ Stöchiometrische Mischungen von GaF_3 bzw. ScF_3 und
(M=Ga,Sc) : $CsBF_4$ wurden nach mehrstündigem Ausheizen im Hochvakuum (HV) bei 150°C im Pt-Fingertiegel 4 Stunden im HV bei 450°C gesintert.

AMF_4 : Stöchiometrische Mischungen von MF_3 und $CsBF_4$ bzw.
(A=Cs,Tl,Rb, K, M=V,Cr, Fe) $(Rb,K)HF_2$ bzw. TlF wurden nach dem Ausheizen im HV im Pt-Fingertiegel im HV bzw. in der verschweißten Pt-Ampulle (TlF) 4-5 Stunden bei 450-500°C gesintert.

$ATiF_4$: Stöchiometrische Mischungen von TiF_3 und $CsBF_4$ bzw.
(A=Cs,Rb,K, Na) $(Rb,K)HF_2$ bzw. NaF wurden im Pt-Fingertiegel im O_2-freien N_2/H_2-Strom 6 Stunden lang auf 700°C erhitzt.

$ACoF_4$ (A=Cs,Rb, K,Na) : Innig verriebene stöchiometrische Mischungen der Karbonate A_2CO_3 und $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ wurden im Korundschiffchen in einer zur direkten Fluorierung geeigneten Monelapparatur (58) mit elementarem Fluor behandelt. Dazu wurde etwa 1 Stunde lang bei 100°C der Reaktionsraum mit N_2 gespült. Danach läßt man bei gleicher Temperatur eine Stunde lang mit einem stark mit N_2 verdünnten Fluorstrom (ca. 1:10 bei 1-2 l F_2/h vorreagieren, um dann auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu stellen ($ACoF_4$: ≈450°C). Nach 4-5 Stunden Reaktionszeit unter höherer Fluorkonzentration (N_2:F_2 ≈ 2:1) wurde abgekühlt, und die Probe im verdünnten F_2-Strom entnommen. Die Probe wurde anschließend im Manipulator erneut fein verrieben und unter gleichen Bedingungen (ohne Vorfluorieren) erneut fluoriert. Nach beendigter Reaktion wurde die Probe in ein vorher sorgfältig ausgeheiztes und mit Argon gefülltes Schlenkgefäß gefüllt und im Manipulator aufbewahrt. Wegen der großen Hydrolysempfindlichkeit der Substanzen mußte stets Feuchtigkeitsausschluß gewährleistet sein.

1.1.2 Quaternäre Verbindungen

1.1.2.1 Präparation der Mg-, Zn- und V(II)-Verbindungen

Aus früheren Untersuchungen war bekannt (62), daß bei der Darstellung der Fluorbronzen im lose verschlossenen Pt-Röhrchen im HV bzw. unter Argon auf Grund der hohen Reaktionstemperaturen häufig Gewichtsverlust, der eine Veränderung der vorgegebenen Zusammensetzung durch partielle Sublimation oder teilweises Auskriechen der Produkte beinhalten kann, auftritt. Deswegen wurden alle nicht im F_2-Strom präparierten Verbindungen in der verschweißten Pt-Ampulle hergestellt.

Dazu wurden stöchiometrische Mischungen von AMF_4, MF_2 bzw. LiF und MF_3 im mit P_2O_5 beschickten Manipulator innig verrieben und in einer unverschlossenen Pt-Ampulle im HV ausgeheizt (≈ 10 h bei 150°C). Dann wurde mit Argon belüftet, die Pt-Ampulle

elektrisch verschweißt und in einem Tiegelofen mit einer Geschwindigkeit von ca. 50°C/h auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Diese Temperatur (Tab. 1.1) wurde längere Zeit aufrechterhalten (Tab. 1.1). Anschließend wurden die Proben herausgenommen und kühlten dann unter Luft schnell ab.

Verbindungen mit M(II) = V wurden im Quarzrohr unter Argon-Athmosphäre gesintert.

Die Fe(III)-Verbindungen fielen als leicht bräunlich gefärbte Pulver an. Dies deutete auf geringe Verunreinigungen durch Sauerstoffspuren hin. Die Verbindungen (außer A=Tl) wurden deshalb im F_2/N_2-Strom nachbehandelt (≈ 250°C, 2-3 Stunden). Danach fielen die Verbindungen als beige, leicht grünlich gefärbte Pulver an. Die Fluoranalysen beider Präparationen unterschieden sich innerhalb der Fehlergrenze nicht voneinander. Tab. 1.1 S.191 zeigt schematisch die Darstellungsbedingungen der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen.

1.1.2.2 Co(III)- und Cu(III)-Verbindungen: Präparation im Fluorstrom

Zur Darstellung der Co(III)- und Cu(III)-Fluorbronzen, -Pyrochlore und des Elpasoliths Rb_2KCuF_6 wurden stöchiometrische Mischungen von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ bzw. $ACuCl_3$, MF_2 bzw. LiF und A_2CO_3 innig verrieben und in der unter 1.1.1 beschriebenen Weise fluoriert. Alle Proben wurden 2mal in der angegebenen Weise behandelt. Tab. 1.2 zeigt schematisch die Darstellungsbedingungen der im Fluorstrom präparierten Verbindungen.

Tab.1.1.:

Darstellungsbedingungen der Fluorbronzen $A_xM_yM^{III}_{2-y}F_6$ und der Pyrochlore $CsV^{II}M^{III}F_6$

			Fluorbronzen		Pyrochlore	
A	M	M^{III}	Rk.temp. [°C]	Rk.dauer [h]	Rk.temp. [°C]	Rk.dauer [h]
Cs	Mg/Zn	Ti	750	40		
Tl	Mg/Zn	Ti	550	70		
Rb	Mg/Zn	Ti	750	40		
K	Mg/Zn	Ti	750	40		
Cs	Li	Ti	750	50		
Cs	Mg	$Ti_xGa_{1.6-x}$	650	60		

Forts.Tab.1.1.:

A	M	M^{III}	Fluorbronzen Rk.temp. [°C]	Fluorbronzen Rk.dauer [h]	Pyrochlore Rk.temp [°C]	Pyrochlore Rk.dauer [h]
Cs	Mg/Zn	V	800	40		
Tl	Mg/Zn	V	550	70		
Rb	Mg/Zn	V	800	40		
K	Mg/Zn	V	800	50		
Cs	Li	V	800	50		
Cs	Mg	$V_xGa_{1.6-x}$	650	60		
Cs	Mg/Zn	Fe	800	50		
Tl	Mg/Zn	Fe	550	80		
Rb	Mg/Zn	Fe	800	50		
K	Mg/Zn	Fe	800	50		
Cs	Li	Fe	800	50		
Cs	Mg	$Fe_xGa_{1.6-x}$	650	60		
Cs	Mg/Zn	Cr	800	50		
Tl	Mg/Zn	Cr	550	80		
Rb	Mg/Zn	Cr	800	50		
K	Mg/Zn	Cr	800	60		
Cs	Li	Cr	800	50		
Cs	Mg	$Cr_xGa_{1.6-x}$	650	60		
Cs	V	Sc	750	60	750	40
Cs	V	Ti	750	60	700	30
Cs	V	Cr	750	60	700	30
Cs	V	Fe			700	30
Cs	V	V	850	70	850	60
Rb	V	V	850	70		
K	V	V	850	70		

Tab.1.2.:

Darstellungsbedingungen der im Fluorstrom hergestellten Fluorbronzen $A_xM_yM_{2-y}F_6$ und Pyrochlore $CsM_yM^{III}_{2-y}F_6$

A	M	M^{III}	Fluorbronzen Rk.temp. [°C]	Fluorbronzen Rk.dauer [h]	Pyrochlore Rk.temp. [°C]	Pyrochlore Rk.dauer [h]
Cs	Mg/Zn	Co	500	5	450	4
Cs	Li	Co	500	6	500	5
Rb	Mg/Zn	Co	450	5		
K	Mg	Co	450	5		
Cs	Mg/Zn	Cu	450	5	400	4

1.2 Analysen

1.2.1 Fluor

Außer bei den Thalliumverbindungen konnte Fluor nach Aufschluß der Substanzen durch das Pyrohydrolyseverfahren nach Warf (122) acidimetrisch als wäßrige HF mit n/10-NaOH und Phenolphthalein als Indikator bestimmt werden. Als Gefäßmaterial dienten ein Pt-Schiffchen für die Substanzprobe (ca. 50 mg) und ein Platinrohr mit Teflonschlauch .

Bei den Tl-Verbindungen wurde die Fluoridbestimmung - nach Aufschluß in einer Na_2O_2/Na_2CO_3-Schmelze - entsprechend der Methode von Seel (104) vorgenommen.

1.2.2 Die zweiwertigen Metalle

Magnesium
Kupfer
Zink : nach Aufschluß der Verbindungen mit $KHSO_4$-Schmelzen wurde komplexometrisch mit Titriplex III von Merck bestimmt. Als Indikatoren dienten Murexid bzw. Indikatorpuffertabletten (92).

1.2.3 Die dreiwertigen Metalle

Zur Bestimmung mußten die in Wasser und Säuren schwer- oder unlöslichen Verbindungen im allgemeinen mit $KHSO_4$ aufgeschlossen werden.

Gallium
Scandium : Ga und Sc wurden mit Oxinacetat aus neutraler Lösung gefällt, der Niederschlag bei 110°C getrocknet und gewogen (93).

Kobalt : Co wurde nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure mit Oxin als Kobaltoxinat gefällt und nach dem Trocknen als $Co(oxin)_2 \cdot 2H_2O$ ausgewogen (93).

Titan : Ti(III) wurde mit überschüssigem Cer(IV)-Sulfat in halbkonz. H_2SO_4 zu Ti(IV) oxidiert und das Cer(IV) mit eingestellter Fe(II)-Sulfatlösung zurücktitriert (123).

Chrom : Cr(III) wurde mit Na_2O_2 zum Chromat oxidiert, der Schmelzkuchen heiß in 2n HCl gelöst, überschüssiges Peroxid verkocht und mit überschüssiger KJ-Lösung versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat zurücktitriert (93).

Eisen : Fe(III) wurde komplexometrisch mit Titriplex III und Sulfosalicylsäure als Indikator bestimmt (92).

Vanadin : In der Lösung des $KHSO_4$-Aufschlußes wurde alles Vanadin mit Permanganat zu V(V) oxidiert, das überschüssige MnO_4^- mit Nitrit zersetzt und das restliche Nitrit mit Amidosulfonsäure verkocht. Die Vanadin(V)-Lösung wurde mit Fe(II)-Lösung und Diphenylamidosulfonsäure als Indikator titriert (93).

1.2.4 Analysenergebnisse

In der folgenden Tab. 1.3 sind die - in der Regel aus mehreren Bestimmungen gemittelten - Analysenergebnisse der binären und einiger ternärer Verbindungen zusammengestellt. Die Analysenergebnisse der röntgenographisch ausgewerteten quaternären und der restlichen ternären Fluoride sind bereits im Allg. Teil mitaufgeführt (Tab. 1.1-1.7).

Tab.1.3.:

Analysenergebnisse der Auagangsverbindungen

Verbindung	Kation[%]		Fluor[%]	
	gef.	ber.	gef.	ber.
MgF_2	39.2	39.02	60.9	60.98
ZnF_2	63.0	63.24	37.1	36.76
VF_2	57.2	57.28	42.9	42.72
FeF_3	49.5	49.49	51.0	51.51
CrF_3	47.4	47.71	52.3	52.29
VF_3	47.7	47.20	52.9	52.80
GaF_3	54.6	55.02	45.5	44.98
ScF_3	43.7	44.09	56.1	55.91
TiF_3	45.5	45.66	54.2	54.34

Forts.Tab.1.3.:

Verbindung	Kation[%] gef.	Kation[%] ber.	Fluor[%] gef.	Fluor[%] ber.
$CsCuCl_3$	20.6	20.98		
$RbCuCl_3$	24.6	24.88		
$KCuCl_3$	30.1	30.40		
$CsGaF_4$			27.4	27.28
$CsScF_4$			29.7	29.94
$CsVF_4$			29.0	29.25
$TlVF_4$			22.6	22.94
$RbVF_4$			35.7	35.78
KVF_4			45.6	45.77
$CsCrF_4$			29.2	29.13
$TlCrF_4$			23.1	22.87
$RbCrF_4$			35.3	35.60
$KCrF_4$			45.6	45.48
$CsFeF_4$			28.7	28.71
$TlFeF_4$			22.4	22.60
$RbFeF_4$			34.5	34.97
$KFeF_4$			44.3	44.46

2. Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen

2.1 Diffraktometeraufnahmen

Die Röntgenpulveraufnahmen der luftstabilen Verbindungen wurden mit einem selbstregistrierenden Diffraktometer (Philipps) angefertigt. Dabei wurde Cu-Kα-Strahlung (λ = 1.5418 Å) und Fe-Kα-Strahlung (λ = 1.9373 Å) verwendet. Zählrohrgeschwindigkeit und Papiervorschub waren so gekoppelt, daß 1 cm auf dem Papier 1° in 2 ϑ entsprach. Nach jeder Aufnahme wurde die Winkelstellung des Diffraktometers mit einem Siliziumpräparat überprüft:

$$2\vartheta_{311,Cu\text{-}K\alpha_1} = 56.122°; \quad 2\vartheta_{220,Fe\text{-}K\alpha_1} = 60.550°.$$

Die beobachtete Abweichung von diesem Wert (meist um $\Delta 2\vartheta = 0.1°$) wurde als konstantes Korrekturglied zu allen 2ϑ-Werten der gemessenen Reflexe addiert. Die Vermessung der Linien erfolgte in halber Peakhöhe.

Zur Verfeinerung der aus einigen Reflexen grob bestimmten Gitterkonstanten wurde das Rechenprogramm 'PARAM' aus dem X-Ray-System, Version 67, verwendet. Dieses ermittelt unter Heranziehung aller Reflexe die nach dem Verfahren der kleinsten

Fehlerquadrate besten Werte mit den Standardabweichungen. Von den doppelt indizierbaren Reflexen wurden jeweils nur einer für die Verfeinerung verwendet.

2.2 Debye-Scherrer-Aufnahmen nach der Straumanis-Technik

Von den feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen nach der Straumanis-Technik angefertigt. Dabei wurde Cu-Kα- und Fe-Kα-Strahlung verwendet. Die Substanzen wurden im Manipulator in Markröhrchen eingefüllt (Ø = 0.2 bzw. 0.3 mm, Füllhöhe ca. 1 cm), diese mit Schellack verschlossen und außerhalb des Manipulators zugeschmolzen. Die Ablesung der Schwärzungsmaxima der Filme erfolgte mit einem Ablesegerät, die Intensitäten wurden visuell geschätzt. Die Verfeinerung der aus einigen Reflexen grob bestimmten Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe des 'PARAM'-Programms (Kap. 2.1).

2.3 Indizierungen

In den folgenden Tabellen sind die Indizierungen der Röntgenpulveraufnahmen der im Allg. Teil beschriebenen Verbindungen zusammengestellt. Für die in der Struktur des $RbNiCrF_6$ kristallisierenden Verbindungen werden als Beispiele für alle in den Tab. 1.5 und 1.6 des Allg. Teils zusammengestellten kubischen Verbindungen die Indizierungen der Verbindungen $CsVTiF_6$ (Diffraktometeraufnahme) und $CsZnCuF_6$ (Filmaufnahme) vorgestellt. Für die in der Struktur der Fluorbronzen kristallisierenden Verbindungen sind beispielhaft die Indizierungen der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$ (A = Cs,Tl,Rb,K) bereits im Allg. Teil, Tab. 2.5 und 2.6 vorgestellt worden.

Die erste Spalte der folgenden Tabellen enthält die Millerschen Indizes der beobachteten Reflexe. Dann folgen die beobachteten und berechneten 2ϑ -Werte. Die Angabe der relativen Intensität (Spalte 4) bezieht sich auf den jeweils stärksten Reflex, der den Wert 100 (Diffraktometeraufnahmen) bzw. 10 (Filmaufnahmen) erhält. Die letzte Spalte enthält die Werte d_{obs}.

Tab.2.1.:

Röntgeninterferenenzen von $NaTiF_4$

a= 4.980(2) Å, b= 5.755(3) Å, c= 11.075(6) Å; V=317.4 Å^3

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
0	0	2	15.97	16.00	50	5.5495
1	1	0	23.65	23.62	2	3.7619
1	1	1	24.95	24.97	100	3.5688
1	1	2	28.65	28.67	50	3.1157
0	2	1	32.15	32.14	8	2.7841
0	0	4	32.32	32.33	10	2.7698
1	1	3	33.98	34.01	8	2.6382
0	2	2	35.15	35.15	1	2.5530
1	2	1	36.96	36.98	20	2.4321
1	0	4	37.15	37.15	30	2.4201
2	0	2	39.68	39.68	8	2.2714
2	1	1	40.30	40.29	5	2.2379
0	2	5	43.85	43.79	8	2.0646
1	1	5	47.00	47.63	5	1.9103
2	2	1	49.05	49.07	20	1.8572
2	0	4	49.25	49.21	25	1.8501
1	3	0	51.00	51.02	15	1.7907
2	2	2	51.20	51.24	15	1.7841
0	2	5	52.12	52.11	2	1.7548
1	0	6	52.88	52.90	2	1.7314
2	2	3	54.70	54.72	10	1.6780
1	1	6	55.40	55.43	5	1.6584
2	1	5	58.00	57.98	2	1.5901
0	2	6	59.50	59.50	3	1.5536
3	1	2	60.38	60.39	3	1.5330
1	3	4	61.73	61.70	5	1.5027
2	3	2	63.50	63.48	8	1.4650
1	1	7	63.85	63.81	5	1.4578
3	2	1	65.48	65.45	3	1.4254
0	0	8	67.65	67.68	3	1.3849

Tab.2.2.:

Rötgeninterferenzen von $KTiF_4$

a= 7.917(4) Å, b= 7.719(5) Å, c= 12.105(6) Å; V= 739.8 Å^3

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
0	1	2	18.60	18.63	10	4.7703
0	2	0	23.05	23.04	15	3.8585
2	0	1	23.68	23.65	90	3.7572
2	1	1	26.38	26.35	40	3.3785
0	2	2	27.45	27.41	90	3.2492
2	1	2	29.38	29.34	100	3.0399
2	0	3	31.65	31.66	30	2.8269
2	2	1	33.30	33.25	20	2.6905
2	1	3	33.75	33.79	10	2.6557
0	3	2	37.96	37.99	2	2.3703
1	2	4	39.50	39.51	8	2.2813
3	1	3	42.60	42.58	25	2.1222
2	3	2	44.62	44.59	15	2.0307
2	1	5	45.40	45.46	30	1.9976
4	0	0	45.90	45.85	25	1.9770
3	1	4	47.10	47.19	25	1.9294
4	1	2	49.90	49.90	10	1.8275
0	2	6	51.00	51.08	50	1.7907
2	4	1	53.35	53.35	10	1.7172
4	2	2	54.20	54.24	15	1.6923
4	0	4	55.40	55.47	5	1.6584
1	4	4	57.85	57.85	20	1.5939
3	1	7	65.72	65.68	3	1.4208
2	1	8	67.45	67.35	5	1.3885

Tab.2.3.:

Röntgeninterferenzen von $CsScF_4$

a= 7.984(1) Å, c= 6.796(2) Å; V= 433.2 Å^3

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
2	0	0	22.28	22.27	8	3.9900
2	0	1	25.88	25.88	100	3.4426
0	0	2	26.20	26.22	32	3.4013
2	2	0	31.68	31.70	38	2.8243
2	2	1	34.40	34.40	30	2.6070
2	0	2	34.65	34.66	25	2.5887
2	2	2	41.60	41.59	12	2.1709
4	0	0	45.44	45.44	21	1.9960
2	0	3	46.04	46.07	22	1.9714
4	0	1	47.48	47.47	2	1.9149
2	2	3	51.75	51.74	2	1.7665
4	2	1	53.01	53.03	25	1.7277
4	0	2	53.18	53.22	24	1.7223
0	0	4	53.95	53.97	3	1.6995
4	2	2	58.40	58.39	6	1.5802
2	2	4	63.95	63.95	4	1.4558
4	4	0	66.25	66.21	5	1.4107
4	2	3	66.75	66.70	9	1.4013
4	4	2	72.45	72.51	5	1.3045
4	0	4	73.20	73.14	2	1.2930
6	2	0	75.30	75.27	3	1.2620
6	0	2	76.90	76.95	2	1.2397

Tab.2.4.:

Röntgeninterferenzen von $NaCoF_4$

a= 4.879(3) Å, b= 5.683(4) Å, c= 10.879(8) Å; V= 301.6 Å^3

Straumanis-Aufnahme mit $Fe_{K\alpha}$-Strahlung
(2ϑ-Werte umgerechnet auf $Cu_{K\alpha}$-Strahlung)

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
0	0	2	16.24	16.30	6	5.4578
1	1	0	23.98	24.04	2	3.7109
1	1	1	25.39	25.41	10	3.5079
1	1	2	29.15	29.18	5	3.0645
0	0	4	32.90	32.93	5	2.7223
1	1	3	34.60	34.63	1	2.5924
0	2	2	35.68	35.65	1	2.5163
1	0	4	37.99	37.87	5	2.3685
2	0	2	40.60	40.52	2	2.2220
1	2	3	44.57	44.56	3	2.0329
1	1	5	48.50	48.53	1	1.8770
2	2	1	49.98	49.98	7	1.8248
1	3	1	52.50	52.50	3	1.7430
1	0	6	53.98	53.95	2	1.6986
2	2	3	55.60	55.76	3	1.6529
1	1	6	56.53	56.52	1	1.6279
1	3	3	58.21	58.10	1	1.5849
2	2	4	60.38	60.50	1	1.5330
1	4	1	69.41	69.44	2	1.3540
3	0	6	79.07	79.10	2	1.2111
4	0	2	80.75	80.73	2	1.1901
3	3	4	86.70	86.63	2	1.1230

Tab.2.5.1

Röntgeninterferenzen von $KCoF_4$

a= 7.731(6) Å, b= 7.413(6) Å, c= 11.93(1) Å; V= 683.7 Å^3

Straumanis-Aufnahme mit $Fe_{K\alpha}$-Strahlung
(2ϑ-Werte umgerechnet auf $Cu_{K\alpha}$-Strahlung)

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
0	0	2	14.90	14.85	5	5.9455
0	2	0	23.76	24.00	5	3.7447
1	0	3	25.10	25.18	1	3.5478
0	2	2	28.37	28.34	10	3.1458
1	2	2	30.85	30.66	3	2.8984
2	2	0	33.51	33.49	4	2.6741
1	2	3	35.21	35.07	2	2.5488
1	3	1	39.24	39.00	3	2.2959
1	1	5	41.32	41.43	4	2.1850
3	2	1	43.40	43.43	3	2.0849
2	1	5	46.40	46.36	3	1.9569
3	1	4	48.29	48.25	4	1.8846
4	2	0	53.39	53.46	3	1.7160
4	0	4	56.81	56.75	4	1.6206
0	4	4	58.50	58.64	2	1.5777
2	4	4	63.74	63.84	2	1.4601
4	4	0	70.48	70.39	2	1.3360
5	3	1	72.61	72.55	2	1.3020
4	4	3	74.75	74.89	4	1.2699
0	6	0	77.22	77.21	2	1.2354
6	2	1	79.01	79.09	2	1.2118
1	5	7	88.30	88.26	3	1.1068
6	3	5	96.89	96.84	2	1.0302
2	6	6	99.11	99.12	2	1.0130

Tab.2.6.1

Röntgeninterferenzen von $RbCoF_4$

a= 7.764(7) Å, b= 7.685(9) Å, c= 12.19(2) Å; V= 727.3 Å^3

Straumanis-Aufnahme mit $Fe_{K\alpha}$-Strahlung
(2ϑ-Werte umgerechnet auf $Cu_{K\alpha}$-Strahlung)

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
0	0	2	14.60	14.53	2	6.0670
1	0	3	25.01	24.73	4	3.5603
0	2	2	27.46	27.44	10	3.2480
0	0	4	29.33	29.31	3	3.0450
0	1	4	31.19	31.59	5	2.8678
2	2	0	32.60	32.79	5	2.7467
3	0	1	35.60	35.46	3	2.5218
3	1	1	37.23	37.40	4	2.4150
1	1	5	40.40	40.52	5	2.2326
3	1	3	43.05	43.08	2	2.1011
3	2	2	44.71	44.76	3	2.0269
1	2	5	45.61	45.59	3	1.9889
4	0	0	46.98	46.80	3	1.9341
4	1	0	48.33	48.37	3	1.8832
3	3	1	50.57	50.70	3	1.8049
4	2	0	52.79	52.84	5	1.7341
4	2	2	55.13	55.11	5	1.6659
2	1	7	59.48	59.41	3	1.5540
2	5	1	65.81	65.80	2	1.4191
5	2	3	69.12	69.24	1	1.3590
4	2	6	71.66	71.58	5	1.3169
5	2	5	76.95	76.91	1	1.2390
4	5	1	80.03	80.02	2	1.1989
6	2	4	85.28	85.32	1	1.1381
5	2	7	88.08	88.02	1	1.1090
4	6	1	92.86	92.76	1	1.0640

Tab.2.8.:

Röntgeninterferenzen von $CsVTiF_6$

a= 10.526(1) Å, V/z = 145.7$_8$ Å^3

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
2	2	0	23.89	23.91	38	3.7247
3	1	1	28.09	28.12	100	3.1766
2	2	2	29.36	29.39	12	3.0420
4	0	0	34.03	34.07	18	2.6345
3	3	1	37.23	37.23	22	2.4150
4	2	2	42.05	42.05	8	2.1487
3	3	3	44.73	44.73	34	2.0260
5	1	1		44.73		
4	4	0	48.96	48.95	40	1.8604
6	2	0	55.20	55.19	18	1.6640
5	3	3	57.40	57.40	14	1.6053
6	2	2	58.14	58.13	6	1.5866
6	4	2	66.48	66.47	8	1.4064
5	5	3	68.46	68.46	15	1.3705
7	3	1		68.46		
6	6	0	76.84	76.84	4	1.2405
8	2	2		76.84		
5	5	5	78.74	78.73	4	1.2153
7	5	1		78.73		

Tab.2.7.:

Röntgeninterferenzen von $CsZnCuF_6$

a= 10.252(2) Å, V/z = 134.6$_9$ Å^3

Straumanisaufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

h	k	l	$2\vartheta_{obs}$	$2\vartheta_{calc}$	Int.	d_{obs}(Å)
2	2	0	24.48	24.56	4	3.6362
3	1	1	28.88	28.88	10	3.0914
2	2	2	30.18	30.20	2	2.9612
4	0	0	34.90	35.01	2	2.5708
3	3	1	38.30	38.27	1	2.3500
4	2	0	39.32	39.30	1	2.2914
4	2	2	43.12	43.23	2	2.0978
3	3	3	45.94	46.00	4	1.9758
5	1	1		46.00		
4	4	0	50.34	50.35	5	1.8126
5	3	1	52.76	52.83	1	1.7350
6	2	0	56.76	56.79	3	1.6219
5	3	3	59.08	59.09	2	1.5636
6	2	2	59.88	59.84	1	1.5446
4	4	4	62.78	62.79	1	1.4801
6	4	2	68.60	68.48	2	1.3680
7	3	1	70.60	70.56	1	1.3341
8	2	2	79.42	79.29	2	1.2066
6	6	0		79.29		
7	5	1	81.24	81.26	1	1.1841
5	5	5		81.26		
9	3	1	91.66	91.66	2	1.0748
10	2	0	100.10	100.14	1	1.0056
8	6	2		100.14		
11	3	3	124.88	124.88	1	0.8696

3. Spektroskopische Untersuchungen

3.1 LF-Spektroskopische Untersuchungen

Die Remissionsspektren aller Verbindungen wurden in Form von verriebenen Pulvern auf einem automatischen DMR 21 der Firma Zeiss aufgenommen. Als Weisstandard wurde geglühtes MgO verwendet. Zur Messung der LF-Spektren bei tiefen Temperaturen (≈ 80K) wurde ein von P. Köhler (82) konstruierter Kryostat mit flüssigem Stickstoff benutzt.

Die Registrierung der Spektren erfolgte mit einer Papiergeschwindigkeit von 30 mm/s und einem Papiervorschub von 100 cm^{-1}/s. Die Transmission betrug je nach der Farbe der Substanz 0...50 %, 0...20 % oder 0...10 %. Da die DMR 21-Pulverspektren keine quantitative Auswertung der Bandenintensitäten erlauben, kann auf genauere Angaben verzichtet werden.

3.2 Magnetische Untersuchungen

3.2.1 Meßtechnik und Auswertung

Die magnetischen Messungen wurden mit einem Vibrationsmagnetometer von Princeton Applied Research nach dem Prinzip von Foner durchgeführt. Das Gerät wurde regelmäßig mit einer ferromagnetischen Ni-Probe calibriert und justiert. Außerdem wurde die Justierung mit einer paramagnetischen Eichsubstanz ($HgCo(SCN)_4$) überprüft.

Zur Messung wurden die gepulverten Proben im Manipulator in vorher sorgfältig gereinigte und ausgeheizte Kunststoffprobenhalter eingefüllt. Um eine möglichst homogene Packung zu erreichen, wurden die Probenhalter während des Füllens aufgestoßen und anschließend gleichmäßig fest verschraubt. Um sicher zu gehen, daß die besonders feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen des Cu^{3+}- und des Co^{3+}-Ions während des Füllens und der Messung nicht teilweise hydrolysiert waren, wurden von diesen Proben im Anschluß an die magnetische Messung Fluorid-Analysen gemacht. Die Ergebnisse schließen nennenswerte Hydrolyse aus.

Aus den gemessenen magnetischen Momenten wurden nach

$$\chi_{exp} = M/H \cdot m$$

die experimentellen Suszeptibilitäten χ_{exp} errechnet; H = Feldstärke [Oe], m = Einwaage der Probe [g]. Aus diesen wurden - nach Korrekturen für die diamagnetische Suszeptibilität des Probenhalters und der Substanz (diamagnetische Inkremente nach Selwood (105) - durch Multiplikation mit dem magnetischen Molekulargewicht MG_{mag} (siehe Allg. Teil S. 83) die Molsuszeptibilitäten $\chi_{M,H}$ bei den verschiedenen Feldstärken H ermittelt. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden diese linear auf unendliche Feldstärken extrapoliert. Der Kehrwert der so erhaltenen Werte, $1/\chi$, ist in den Tabellen des nächsten Abschnittes aufgeführt.

Einige Verbindungen zeigten bei tiefen Temperaturen eine feldabhängige Magnetisierung von der Form $\sigma = \sigma_0 + \chi \cdot H$. Durch lineare Extrapolation auf $H \to 0$ (Methode der Kleinsten Fehlerquadrate) wurde die Spontanmagnetisierung bei verschiedenen Temperaturen ermittelt (vgl. entspr. Tabellen im nächsten Kap.). Durch graphische Extrapolation auf T=OK konnte daraus die Spontanmagnetisierung σ_0 bei T=OK erhalten werden (Allg. Teil, Kap. 5.8). Aus den Molsuszeptibilitäten wurden nach

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi_M \cdot T}$$

die effektiven Momente μ_{eff} errechnet.

3.2.2 Ergebnisse der magnetischen Messungen und $1/\chi$ -T-Diagramme

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der magnetischen Messungen. Weiterhin sind die $1/\chi$ -T-Diagramme wiedergegeben, soweit sie nicht schon im Allg. Teil (Kap. 5.8) aufgeführt wurden. Das Hochtemperaturverhalten nach Curie-Weiss wurde zwischen einer mit * bezeichneten Temperatur und Zimmertemperatur ausgewertet.

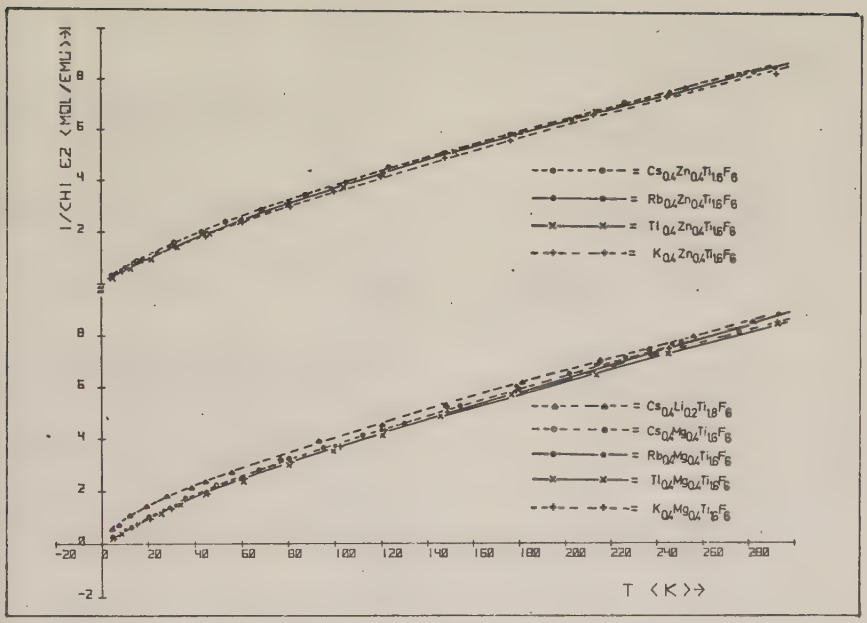


Abb.3.1: 1/χ-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}M^{II}_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

Tab.3.4.1:
$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$
MG_{mag} = 168.72 χ_{dia} = $-99 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.5	36.5	0.993	0.671
14.0	85.3	1.146	0.774
15.5	93.2	1.153	0.779
31.4	165.8	1.231	0.832
42.6	208.3	1.277	0.835
53.1	249.9	1.304	0.853
61.2	279.6	1.323	0.855
68.5	295.1	1.363	0.874
*79.7	332.3	1.385	0.879
87.8	353.5	1.409	0.890
95.4	380.6	1.416	0.890
105.1	404.4	1.442	0.898
114.8	438.7	1.447	0.892
123.5	464.1	1.459	0.891
135.0	490.0	1.484	0.898
144.1	522.1	1.506	0.905
161.5	558.4	1.521	0.904
181.2	604.5	1.548	0.911
203.3	660.8	1.568	0.915
226.2	729.8	1.576	0.912
252.9	787.3	1.603	0.921
282.6	852.2	1.629	0.930

Tab.3.4.2:
$Tl_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$
MG_{mag} = 186.59 χ_{dia} = $-98 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.7	20.3	1.133	0.766
12.3	63.9	1.240	0.838
21.5	102.1	1.298	0.877
32.3	149.2	1.316	0.889
46.5	201.5	1.359	0.900
60.0	247.6	1.392	0.901
*86.3	315.5	1.427	0.906
103.3	386.1	1.467	0.914
120.9	435.0	1.489	0.912
152.0	527.7	1.518	0.908
177.8	598.8	1.541	0.909
213.8	692.5	1.571	0.913
276.5	844.1	1.619	0.925

Tab.3.4.3:
$Cs_{0.4}Li_{0.2}Ti_{1.8}F_6$
MG_{mag} = 155.40 χ_{dia} = $-94 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.5	30.6	1.015	0.679
12.4	76.4	1.101	0.805
14.3	84.3	1.119	0.824
31.7	161.7	1.255	0.854
39.9	198.1	1.301	0.857
51.0	231.0	1.331	0.864
60.7	270.7	1.360	0.873
*79.5	314.5	1.387	0.884
87.1	335.1	1.391	0.883
95.5	355.5	1.411	0.891
105.6	377.6	1.420	0.893
116.2	398.2	1.438	0.898
123.1	413.1	1.453	0.898
134.5	434.5	1.477	0.898
146.6	448.6	1.484	0.904
159.9	469.9	1.497	0.903
170.9	490.9	1.516	0.905
184.7	504.7	1.530	0.906
193.5	513.5	1.543	0.909
201.1	521.1	1.560	0.910
214.8	534.8	1.578	0.915
224.5	544.8	1.589	0.915

Tab.3.4.4:
$Tl_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$
MG_{mag} = 187.92 χ_{dia} = $-95 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	28.2	1.117	0.768
8.5	50.9	1.208	0.814
12.7	114.5	1.197	0.890
14.7	124.4	1.349	0.919
16.5	134.5	1.365	0.927
18.7	143.7	1.415	0.915
20.3	150.3	1.444	0.916
22.4	158.4	1.464	0.931
24.4	168.9	1.510	0.959
26.6	174.0	1.539	0.954
28.6	178.6	1.568	0.965
30.7	183.7	1.582	0.961
32.1	188.1	1.620	0.941
34.4	192.4	1.678	0.937
36.8	200.8	1.680	0.939

Tab.3.5.:

$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 146.60 χ_{dia}= $-90\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	28.9	1.104	0.746
10.1	58.3	1.177	0.795
20.9	101.1	1.286	0.869
32.0	149.8	1.307	0.902
45.0	198.3	1.347	0.894
59.7	250.5	1.381	0.895
*80.7	320.6	1.419	0.900
100.2	378.3	1.456	0.913
120.1	440.1	1.477	0.905
148.6	529.9	1.498	0.898
179.0	693.7	1.571	0.902
214.0	693.7	1.571	0.913
247.3	777.8	1.595	0.918
293.5	907.7	1.608	0.916

Tab.3.6.:

$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 156.86 χ_{dia}= $-92\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	32.1	1.048	0.708
10.2	65.9	1.113	0.752
24.0	123.8	1.245	0.841
31.4	154.9	1.273	0.860
44.6	200.6	1.334	0.887
60.1	254.4	1.376	0.890
*80.9	319.7	1.423	0.903
99.1	375.5	1.453	0.912
121.0	439.0	1.485	0.909
148.7	520.6	1.511	0.905
176.4	596.6	1.538	0.907
215.8	690.7	1.581	0.918
246.2	766.8	1.602	0.922
292.6	865.9	1.644	0.937

Tab.3.7.:

$K_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 135.00 χ_{dia}= $-87\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	26.9	1.143	0.772
15.4	73.0	1.257	0.772
30.0	138.5	1.316	0.914
45.6	196.1	1.364	0.905
61.3	253.4	1.391	0.899
*81.3	317.6	1.431	0.908
102.4	379.5	1.469	0.918
121.4	440.2	1.485	0.909
149.0	511.9	1.526	0.914
178.7	593.3	1.552	0.915
214.9	702.4	1.564	0.909
245.6	759.2	1.608	0.926
292.8	863.3	1.674	0.938

Tab.3.8.:

$K_{0.4}Zn_{0.4}Ti_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 145.27 χ_{dia}= $-90\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	30.3	1.079	0.729
9.2	54.5	1.162	0.785
18.0	96.3	1.222	0.826
29.7	145.2	1.279	0.864
45.0	191.0	1.373	0.912
60.7	247.5	1.401	0.906
*81.4	305.2	1.461	0.922
100.2	366.8	1.478	0.926
120.3	423.1	1.508	0.924
148.1	497.9	1.542	0.924
176.7	569.2	1.576	0.930
213.1	677.4	1.586	0.922
245.1	751.8	1.615	0.930
292.8	840.3	1.669	0.951

Tab.3.9.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.2}Ga_{1.4}F_6$

MG_{mag}=1420.38 χ_{dia}= $-93\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
10.1	37.9	1.460	0.986
17.0	63.0	1.470	0.993
26.0	96.3	1.469	0.993
34.9	127.2	1.481	1.012
43.2	163.1	1.489	0.988
55.1	189.3	1.526	0.995
65.0	216.3	1.550	0.998
*84.9	269.5	1.587	1.004
109.9	338.3	1.612	0.999
130.6	387.9	1.637	0.995
149.6	433.7	1.657	0.992
171.1	482.0	1.865	0.997
190.4	530.2	1.695	0.994
220.5	600.3	1.714	0.994

Tab.3.10.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.8}Ga_{1.2}F_6$

MG_{mag}= 699.28 χ_{dia}= $-93\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.8	16.7	1.515	1.023
11.2	37.6	1.544	1.036
19.7	66.9	1.535	1.033
29.5	100.0	1.536	1.037
42.3	143.7	1.534	1.025
50.0	171.0	1.529	1.005
60.0	199.1	1.552	1.005
70.0	228.0	1.567	1.003
*80.1	255.5	1.583	1.005
100.1	300.8	1.631	1.022
119.8	347.7	1.660	1.018
144.8	404.0	1.693	1.017
170.1	456.1	1.727	1.021
194.8	511.1	1.746	1.021
220.0	558.3	1.775	1.029
242.0	614.9	1.774	1.022
265.0	663.0	1.788	1.024
290.0	719.3	1.795	1.023

Tab.3.11.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{0.8}Ga_{0.8}F_6$

MG_{mag}= 338.73 χ_{dia}= $-94\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.5	26.5	1.287	0.870
10.7	42.3	1.422	0.968
21.1	82.3	1.432	0.956
29.5	117.8	1.415	0.954
39.8	151.9	1.448	0.973
49.8	188.8	1.452	0.955
60.0	223.4	1.466	0.949
69.9	254.3	1.471	0.942
*80.1	294.7	1.474	0.936
100.1	359.9	1.491	0.935
119.8	417.1	1.516	0.929
144.8	481.8	1.550	0.931
170.1	554.9	1.566	0.927
196.3	614.8	1.599	0.935
219.9	666.8	1.624	0.942
236.4	698.7	1.645	0.949
279.9	783.3	1.662	0.956

Tab.3.12.:

$(NH_4)_2TiF_6$

MG_{mag}= 179.94 χ_{dia}= $-110\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]
5.3	20.2	1.449
11.1	42.1	1.452
19.6	72.7	1.468
32.2	118.3	1.476
40.2	145.3	1.488
50.0	173.3	1.519
60.0	204.8	1.531
50.0	173.3	1.560
79.9	253.8	1.587
100.1	311.4	1.603
119.9	357.8	1.638
140.1	405.2	1.663
160.2	455.3	1.678
180.4	508.2	1.685
210.3	579.8	1.703
235.5	637.9	1.718
265.4	701.9	1.739

Tab.3.13.:

$K_2[VF_5(H_2O)]$

MG_{mag} = 242.15 $\chi_{dia} = -103 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]
5.1	12.6	1.800
13.5	24.5	2.099
20.2	30.6	2.298
30.1	42.1	2.390
40.0	54.3	2.427
50.2	66.3	2.461
60.0	78.8	2.468
70.1	91.0	2.483
*80.1	102.5	2.500
100.2	126.2	2.520
120.1	147.8	2.550
145.2	174.4	2.580
170.4	200.0	2.610
195.2	219.0	2.670
230.5	249.3	2.719
260.2	275.3	2.749
290.1	298.1	2.790

Tab.3.14.:

$Cs_{0.4}Li_{0.2}V_{1.8}F_6$

MG_{mag} = 144.58 $\chi_{dia} = -97 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	78.6	0.669	0.397
9.6	80.8	0.975	0.480
16.3	82.0	1.261	0.570
25.4	91.9	1.481	0.639
33.2	104.7	1.593	0.669
46.5	122.5	1.742	0.715
60.4	140.3	1.855	0.752
79.7	162.0	1.983	0.793
*80.0	163.0	1.981	0.794
100.5	186.0	2.079	0.841
133.8	222.5	2.193	0.852
164.6	254.6	2.274	0.862
192.8	283.0	2.334	0.871
213.9	301.5	2.382	0.880
240.8	324.6	2.436	0.891
291.7	369.7	2.512	0.906

Tab.3.15.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 161.51 $\chi_{dia} = -96 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	78.1	0.671	0.399
7.8	78.4	0.892	0.456
14.8	79.9	1.127	0.557
24.4	93.1	1.442	0.622
35.8	108.6	1.736	0.678
45.9	121.8	1.736	0.713
60.4	139.9	1.858	0.753
*78.4	160.3	1.978	0.793
89.6	172.6	2.037	0.840
119.8	202.2	2.177	0.859
147.7	233.2	2.251	0.864
177.4	262.8	2.323	0.874
225.1	301.3	2.444	0.899
248.1	330.1	2.450	0.895
295.1	365.7	2.540	0.915

Tab.3.16.:

$Cs_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 171.77 $\chi_{dia} = -99 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
7.8	81.2	0.877	0.451
15.1	81.1	1.220	0.557
23.3	91.4	1.428	0.619
31.0	98.2	1.589	0.671
42.3	112.3	1.736	0.717
53.9	125.0	1.857	0.756
73.2	142.1	2.030	0.816
*89.8	161.4	2.109	0.869
102.0	173.7	2.167	0.875
125.5	198.1	2.251	0.882
161.7	230.9	2.366	0.899
209.7	274.1	2.473	0.915
296.8	340.6	2.640	0.930

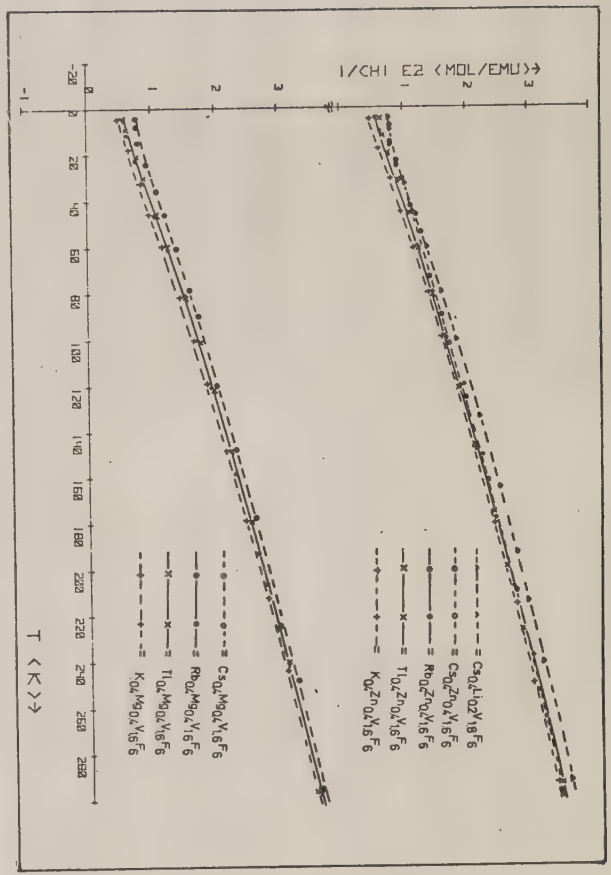


Abb.3.2: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}M_yV_{2-y}F_6$

Tab.3.17.:

$Tl_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 179.36 χ_{dia}= $-97\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.6	59.6	0.786	0.463
9.2	64.2	1.070	0.531
20.8	80.1	1.441	0.632
30.0	91.1	1.622	0.687
40.2	110.7	1.827	0.750
50.5	128.4	1.925	0.780
*80.3	155.7	2.045	0.819
100.6	176.8	2.121	0.858
121.5	199.1	2.209	0.869
148.1	226.6	2.286	0.877
170.1	257.1	2.360	0.887
206.5	281.5	2.422	0.898
240.0	317.4	2.459	0.900
296.1	364.4	2.549	0.918

Tab.3.18.:

$Tl_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 189.63 χ_{dia}= $-100\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.6	67.3	0.740	0.440
12.1	71.7	1.162	0.567
20.2	80.4	1.417	0.638
31.4	94.3	1.632	0.688
45.9	111.4	1.815	0.746
61.0	127.7	1.954	0.791
*81.0	149.6	2.018	0.833
99.1	168.3	2.170	0.880
121.4	190.5	2.258	0.889
146.0	214.5	2.333	0.897
175.5	245.8	2.390	0.900
199.1	266.8	2.443	0.909
226.5	291.9	2.491	0.916
253.2	318.6	2.521	0.919
293,0	356.6	2.563	0.930

Tab.3.19.:

$Sb_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 189.64 χ_{dia}= $-91\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.8	60.9	0.794	0.460
11.0	64.8	1.165	0.560
22.6	79.1	1.513	0.657
32.3	91.6	1.679	0.706
50.0	110.0	1.829	0.751
66.6	129.1	1.937	0.785
*80.9	154.9	2.044	0.819
109.2	175.8	2.135	0.865
120.4	195.2	2.221	0.875
158.2	234.8	2.321	0.884
189.6	270.1	2.388	0.891
225.3	302.5	2.441	0.898
294.6	364.7	2.542	0.917

Tab.3.20.:

$Rb_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 159.90 χ_{dia}= $-94\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	60.0	0.766	0.455
10.0	65.9	1.102	0.539
20.1	80.5	1.413	0.622
31.8	94.7	1.638	0.690
45.6	112.0	1.805	0.742
60.0	129.7	1.924	0.780
*80.3	155.2	2.034	0.815
99.3	176.6	2.121	0.866
119.8	200.0	2.189	0.871
150.2	231.5	2.278	0.878
177.6	258.1	2.346	0.884
207.5	286.5	2.407	0.893
237.8	317.4	2.448	0.898
264.3	338.7	2.498	0.912

Tab.3.21.:

$K_{0.4}Mg_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 138.04 χ_{dia}= $-88\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4,4	52.1	0.821	0.511
17.7	69.7	1.426	0.679
32.4	88.8	1.703	0.728
45.7	101.8	1.895	0.788
59.4	119.8	1.992	0.817
*81.4	147.5	2.101	0.855
100.2	170.2	2.170	0.879
118.9	190.3	2.235	0.882
148.2	220.8	2.317	0.889
178.6	251.2	2.385	0.897
212.3	284.2	2.444	0.904
243.7	316.7	2.481	0.907
296.5	365.1	2.548	0.919

Tab.3.22.:

$K_{0.4}Zn_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 148.31 χ_{dia}= $-91\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.9	51.4	0.873	0.505
17.7	65.2	1.474	0.659
30.8	84.8	1.705	0.720
45.1	100.8	1.892	0.778
60.7	120.1	2.010	0.814
*79.9	145.0	2.099	0.841
99.2	166.5	2.183	0.885
120.5	194.4	2.227	0.878
147.5	218.9	2.321	0.891
180.4	249.2	2.406	0.904
215.3	284.6	2.460	0.912
249.5	312.5	2.527	0.923
292.8	353.4	2.574	0.934

Tab.3.23.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.4}Ga_{1.2}F_6$

MG_{mag}= 702.32 χ_{dia}= $-93\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.9	24.1	1.400	0.768
10.1	27.6	1.710	0.834
19.5	38.0	2.026	0.895
29.5	51.5	2.140	0.907
39.8	65.2	2.210	0.916
49.8	79.2	2.263	0.917
60.8	92.4	2.279	0.924
70.0	103.6	2.325	0.936
*80.1	116.2	2.348	0.941
100.1	138.6	2.404	0.974
119.8	158.4	2.460	0.970
145.0	184.0	2.511	0.966
170.1	207.2	2.562	0.968
195.0	230.5	2.601	0.969
219.9	251.8	2.643	0.974
240.0	270.0	2.666	0.976
260.1	281.1	2.720	0.989
294.7	306.3	2.774	1.000

Tab.3.24.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.2}Ga_{1.4}F_6$

MG_{mag}= 1423.41 χ_{dia}= $-93\cdot10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
6.0	18.8	1.599	0.873
12.0	24.4	1.982	0.938
15.5	26.2	2.175	0.990
19.5	30.6	2.256	0.997
29.5	42.1	2.368	1.004
39.8	55.2	2.401	0.995
49.8	66.7	2.444	0.999
60.0	80.4	2.443	0.990
70.0	92.0	2.466	0.993
*80.1	104.1	2.481	0.994
100.1	127.5	2.506	1.012
120.8	144.6	2.577	1.013
145.9	172.3	2.602	1.000
170.1	195.8	2.636	0.996
195.0	213.3	2.704	1.008
220.0	236.7	2.726	1.005
240.2	253.4	2.753	1.007
265.0	269.2	2.806	1.017
294.7	287.2	2.865	1.031

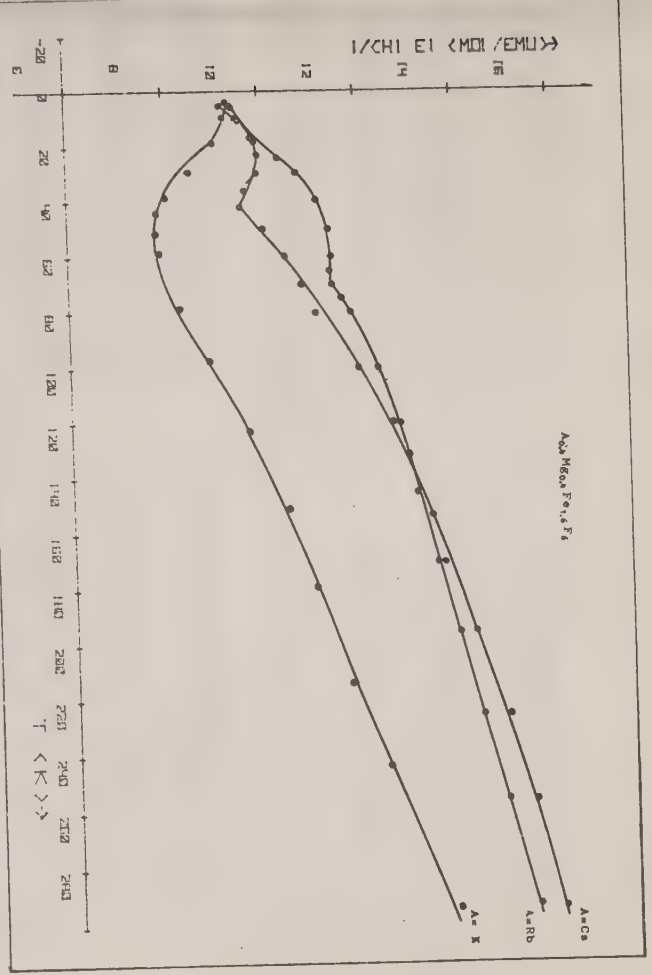


Abb.3.3: 1/χ-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}V_{0.8}Ga_{0.8}F_6$

MG_{mag} = 341.77 $\chi_{dia} = -94 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.1	28.7	1.193	0.680
15.1	42.2	1.691	0.772
21.0	51.7	1.803	0.790
29.5	64.1	1.919	0.813
39.8	78.4	2.015	0.835
49.8	92.1	2.079	0.850
60.0	105.7	2.131	0.864
70.0	118.7	2.171	0.874
*80.1	130.8	2.213	0.887
100.1	154.5	2.276	0.922
119.8	175.3	2.338	0.922
144.8	203.4	2.386	0.918
170.1	229.6	2.434	0.920
206.0	264.9	2.494	0.925
219.9	278.7	2.512	0.926
239.8	291.5	2.565	0.939
260.0	314.0	2.573	0.936
294.7	335.8	2.649	0.955

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Ga_{0.8}F_6$

MG_{mag} = 734.38 $\chi_{dia} = -61 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]
5.5	32.1	1.170
10.6	38.3	1.487
19.5	48.3	1.798
29.5	63.1	1.933
39.5	77.4	2.020
50.3	91.2	2.100
60.4	103.1	2.165
70.0	116.8	2.189
*80.1	127.7	2.239
100.1	146.8	2.335
120.2	170.2	2.377
145.2	195.9	2.434
170.1	220.5	2.484
195.2	242.3	2.538
230.4	260.2	2.661
250.3	281.0	2.669
295.1	309.3	2.762

Tab.3.27.:

$RbAl_{0.8}V_{0.2}F_4$

MG_{mag} = 966.22 $\chi_{dia} = -68 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]
5.5	31.6	1.181
9.6	35.2	1.476
19.5	44.8	1.866
29.5	65.4	1.900
39.8	78.8	2.010
50.3	92.9	2.081
60.0	105.2	2.136
70.0	117.5	2.183
*80.1	131.3	2.209
100.1	150.2	2.308
120.2	173.5	2-354
145.1	194.6	2.441
170.1	225.3	2.457
198.6	245.5	2.544
220.3	260.3	2.602
250.3	282.1	2.664
295.1	304.9	2.782

Tab.3.28.:

Cs_2RbVF_6

MG_{mag} = 516.21 $\chi_{dia} = -158 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]
4.2	35.4	0.974
5.9	37.0	1.130
16.6	54.9	1.555
32.3	78.9	1.810
43.7	98.2	1.887
59.1	121.1	1.975
78.8	144.9	2.086
*80.9	147.5	2.094
102.1	169.3	2.195
125.7	192.6	2.285
163.0	228.8	2.387
197.7	262.4	2.455
215.7	283.0	2.469
237.9	303.9	2.502
290.0	344.0	2.596

Tab.3.29.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 166.01 χ_{dia} = $-96 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.4	102.2	0.650	0.110
10.0	105.5	0.689	0.140
16.8	108.2	1.114	0.188
23.2	109.8	1.300	0.220
29.7	109.5	1.473	0.249
36.3	107.0	1.647	0.278
42.3	106.2	1.785	0.302
50.2	110.8	1.904	0.322
60.0	115.3	2.040	0.345
70.0	118.5	2.173	0.367
*80.1	121.4	2.298	0.388
100.1	130.1	2.481	0.419
120.2	137.1	2.648	0.448
153.3	144.9	2.909	0.492
170.1	147.4	3.038	0.514
195.2	153.6	3.188	0.539
225.0	160.4	3.349	0.566
255.3	165.7	3.511	0.593
293.1	171.2	3.700	0.625

Tab.3.30.:

$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 176.67 χ_{dia} = $-98 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	118.8	0.544	0.092
15.0	120.3	0.999	0.169
29.5	123.3	1.383	0.234
45.4	128.2	1.683	0.284
60.8	131.1	1.926	0.326
70.7	131.4	2.074	0.351
*83.2	131.4	2.250	0.380
100.7	137.9	2.417	0.404
121.3	139.9	2.633	0.445
149.2	146.2	2.857	0.483
178.2	150.7	3.076	0.520
212.8	158.2	3.280	0.554
245.9	165.5	3.447	0.583
292.9	175.1	3.657	0.618

Tab.3.31.:

$Cs_{0.4}Li_{0.2}Fe_{1.8}F_6$

MG_{mag} = 149.49 χ_{dia} = $-97 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	55.2	0.798	0.135
7.3	67.8	0.928	0.157
17.1	105.8	1.137	0.192
30.7	134.1	1.353	0.229
44.5	150.9	1.536	0.260
59.7	159.6	1.730	0.292
*77.4	162.7	1.950	0.330
98.5	162.0	2.205	0.373
113.9	157.7	2.404	0.406
131.1	158.8	2.570	0.434
152.4	160.5	2.755	0.466
176.7	161.5	2.958	0.500
215.1	166.7	3.212	0.543
248.3	171.2	3.406	0.576
292.9	177.4	3.634	0.614

Tab.3.32.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{0.4}Ga_{1.2}F_6$

MG_{mag} = 707.23 χ_{dia} = $-93 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
6.8	5.3	3.208	0.542
11.8	7.6	3.535	0.598
16.3	9.4	3.715	0.628
23.9	12.2	3.961	0.670
29.5	14.6	4.015	0.679
39.8	19.6	4.026	0.681
50.2	24.7	4.032	0.682
60.0	28.7	4.087	0.691
70.0	32.7	4.139	0.700
*80.1	36.1	4.210	0.712
100.1	42.6	4.333	0.732
120.2	48.3	4.461	0.754
145.2	54.5	4.617	0.780
170.1	61.1	4.720	0.798
195.2	67.4	4.813	0.814

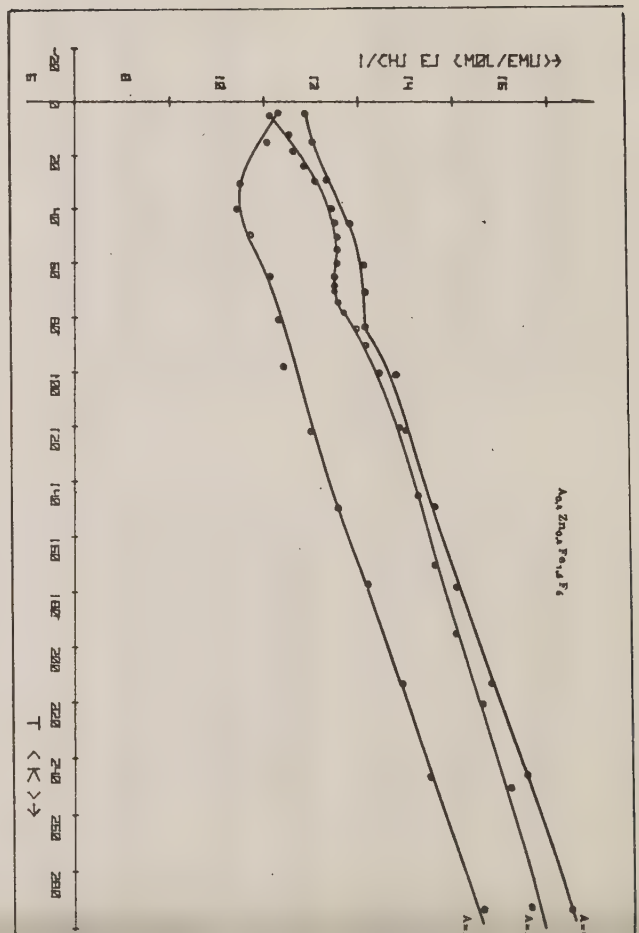


Abb.3.4: 1/χ-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	$[\frac{Mol}{EMU}]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
5.2	14.3	1.705	0.288
11.9	18.3	2.282	0.386
16.3	19.3	2.593	0.438
22.4	23.4	2.768	0.468
29.5	28.8	2.903	0.491
39.8	36.3	2.961	0.501
50.2	43.4	3.041	0.514
60.0	49.5	3.114	0.526
70.0	55.1	3.187	0.539
*80.1	59.4	3.283	0.555
100.1	67.3	3.448	0.583
120.1	73.4	3.620	0.612
145.2	80.6	3.796	0.642
170.1	86.5	3.966	0.670
195.2	92.5	4.108	0.694
220.2	98.2	4.235	0.716
250.3	104.8	4.371	0.739
295.5	114.2	4.548	0.769

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	$[\frac{Mol}{EMU}]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
5.4	40.1	1.038	0.175
9.6	41.5	1.360	0.230
14.7	44.1	1.632	0.276
19.5	46.5	1.832	0.310
29.5	52.0	2.130	0.360
39.8	60.0	2.303	0.389
50.3	69.5	2.406	0.407
60.0	77.5	2.489	0.421
70.0	83.9	2.583	0.437
*80.1	89.1	2.682	0.453
100.1	96.2	2.885	0.488
120.2	102.3	3.066	0.518
145.2	108.8	3.267	0.552
170.2	114.7	3.445	0.582
200.4	121.3	3.635	0.614
220.2	125.5	3.745	0.633
250.3	131.7	3.898	0.659
295.1	143.9	4.049	0.684

Tab.3.35.:

$Kb_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 154.54 $\chi_{dia} = -91 \cdot 10^{-6}$

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	$[\frac{Mol}{EMU}]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
5.7	105.0	0.659	0.111
11.1	106.1	0.915	0.155
18.1	109.7	1.149	0.194
24.2	114.6	1.300	0.220
29.5	118.3	1.412	0.239
39.8	122.3	1.613	0.273
50.2	124.7	1.794	0.303
60.0	125.3	1.957	0.331
65.2	124.7	2.045	0.346
70.0	125.3	2.114	0.331
75.1	127.2	2.173	0.367
*80.1	129.1	2.227	0.376
100.1	134.6	2.439	0.412
120.2	139.1	2.629	0.444
131.6	140.6	2.736	0.462
145.2	142.2	2.858	0.483
170.1	146.3	3.050	0.516
195.2	150.6	3.219	0.544
225.0	155.2	3.405	0.575
255.3	160.1	3.571	0.604
292.3	166.4	3.748	0.634

Tab.3.36.:

$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 164.81 $\chi_{dia} = -94 \cdot 10^{-6}$

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	$[\frac{Mol}{EMU}]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
5.3	111.6	0.616	0.104
12.0	115.4	0.912	0.154
18.1	116.4	1.115	0.188
24.0	118.7	1.271	0.215
29.5	121.0	1.396	0.236
39.8	124.6	1.598	0.270
45.0	125.2	1.695	0.287
50.3	125.9	1.788	0.302
54.9	125.9	1.868	0.316
60.0	125.9	1.953	0.330
64.8	125.2	2.034	0.344
68.0	125.2	2.084	0.352
70.0	125.2	2.114	0.357
74.1	125.9	2.170	0.367
*78.0	127.1	2.215	0.374
84.0	130.0	2.275	0.385
90.1	131.8	2.338	0.396
100.1	134.6	2.439	0.412
120.2	139.1	2.629	0.444
145.2	143.0	2.849	0.482
170.1	146.4	3.049	0.515
195.0	150.7	3.217	0.544
220.2	156.4	3.356	0.567
250.1	162.4	3.509	0.594
291.8	166.7	3.741	0.632

Tab.3.37.:

$K_{0.4}Mg_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 142.95 $\chi_{dia} = -88 \cdot 10^{-6}$

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	$[\frac{Mol}{EMU}]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
4.5	103.0	0.591	0.100
9.6	102.7	0.865	0.146
18.6	100.6	1.216	0.206
29.6	95.5	1.575	0.266
38.5	90.5	1.844	0.312
44.5	88.6	2.005	0.339
51.6	88.2	2.163	0.366
58.7	89.0	2.297	0.388
*78.6	93.1	2.599	0.439
97.5	99.0	2.807	0.474
123.3	107.0	3.036	0.513
150.9	115.0	3.240	0.548
179.1	120.3	3.451	0.583
213.7	127.3	3.664	0.619
243.5	135.0	3.798	0.642
293.6	149.1	3.968	0.671

Tab.3.38.:

$K_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 153.22 $\chi_{dia} = -91 \cdot 10^{-6}$

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	$[\frac{Mol}{EMU}]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
4.4	113.0	0.558	0.094
15.5	110.5	1.059	0.179
30.8	104.9	1.532	0.259
40.6	104.2	1.765	0.298
50.0	106.9	1.934	0.327
65.4	111.1	2.169	0.367
*81.2	113.0	2.397	0.405
98.6	114.0	2.630	0.445
122.3	119.9	2.856	0.483
150.0	125.6	3.090	0.522
177.5	131.9	3.281	0.555
213.4	139.2	3.502	0.592
246.6	145.1	3.686	0.623
293.3	156.4	3.873	0.655

Tab.3.39.:

$Ca_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 162.55 $\chi_{dia} = -97 \cdot 10^{-6}$

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	$[\frac{Mol}{EMU}]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
6.0	52.0	0.961	0.248
10.4	53.0	1.249	0.322
16.4	54.2	1.556	0.402
22.5	58.3	1.756	0.453
29.2	65.9	1.882	0.486
39.8	76.5	2.040	0.527
50.3	83.5	2.195	0.567
60.0	89.1	2.321	0.599
70.0	94.4	2.435	0.629
*80.1	100.4	2.526	0.652
100.1	111.7	2.678	0.691
120.2	122.6	2.800	0.723
145.2	135.9	2.924	0.755
170.1	149.5	3.016	0.779
195.2	163.9	3.086	0.797
225.0	178.7	3.174	0.820
255.3	194.7	3.238	0.836
293.6	210.2	3.342	0.863

Tab.3.40.:

$Ca_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 172.82 $\chi_{dia} = -100 \cdot 10^{-6}$

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	$[\frac{Mol}{EMU}]$	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
5.5	58.9	0.864	0.223
11.1	59.8	1.219	0.315
16.0	60.1	1.459	0.377
20.5	59.0	1.667	0.430
24.1	62.6	1.755	0.453
29.5	68.0	1.862	0.481
39.8	76.5	2.040	0.527
50.2	82.8	2.202	0.569
60.0	87.6	2.341	0.604
70.0	93.0	2.454	0.634
*80.1	98.0	2.556	0.660
100.1	108.6	2.715	0.701
124.7	120.2	2.881	0.744
145.2	131.2	2.975	0.768
170.1	146.1	3.052	0.788
195.2	158.9	3.134	0.809
220.2	167.8	3.240	0.837
249.2	190.1	3.238	0.836
260.0	197.0	3.249	0.839
295.0	209.1	3.359	0.867

Tab.3.41.:

$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 150.69 χ_{dia} = $-93 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.5	52.7	0.914	0.236
8.1	53.5	1.101	0.284
10.1	53.9	1.224	0.316
15.0	53.9	1.492	0.385
16.4	53.5	1.566	0.404
19.5	53.3	1.711	0.442
22.6	56.4	1.790	0.462
29.5	63.9	1.922	0.496
39.8	70.7	2.121	0.548
50.3	76.7	2.290	0.591
60.0	81.9	2.420	0.625
70.0	87.1	2.536	0.655
*80.1	92.9	2.626	0.678
100.1	104.3	2.771	0.715
120.2	115.2	2.889	0.746
145.2	129.3	2.997	0.774
170.1	143.4	3.080	0.795
195.3	158.0	3.144	0.812
225.0	157.9	3.199	0.826
255.3	189.8	3.280	0.847
292.9	206.1	3.372	0.871

Tab.3.42.:

$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 160.96 χ_{dia} = $-96 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.5	57.6	0.874	0.228
7.6	57.9	1.024	0.264
10.6	57.9	1.208	0.312
14.9	57.9	1.435	0.371
17.2	56.6	1.559	0.403
19.9	59.1	1.641	0.424
24.1	63.5	1.743	0.450
29.5	67.6	1.868	0.482
39.8	73.2	2.086	0.539
50.3	79.5	2.250	0.581
60.0	84.5	2.384	0.616
70.0	88.6	2.513	0.649
*80.1	95.3	2.593	0.670
100.1	106.2	2.746	0.709
120.2	116.3	2.875	0.742
145.2	131.1	2.976	0.768
170.1	145.3	3.060	0.790
195.2	159.1	3.132	0.809
225.0	175.8	3.199	0.826
255.3	190.8	3.271	0.845
292.6	203.8	3.388	0.875

Tab.3.43.:

$Tl_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 180.42 χ_{dia} = $-98 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.5	55.7	0.888	0.229
9.9	56.3	1.186	0.306
15.5	56.7	1.478	0.382
18.1	56.2	1.604	0.414
21.0	56.7	1.720	0.444
26.1	61.4	1.844	0.476
30.9	66.7	1.925	0.497
39.8	72.3	2.098	0.542
50.3	78.3	2.267	0.585
64.4	86.2	2.445	0.631
70.0	88.7	2.512	0.649
*80.1	94.3	2.606	0.673
100.1	104.7	2.766	0.714
120.2	116.4	2.874	0.742
145.2	129.6	2.993	0.773
170.1	143.7	3.077	0.794
195.2	157.9	3.144	0.812

Tab.3.44.:

$Tl_{0.4}Zn_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 190.68 χ_{dia} = $-102 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [$\frac{Mol}{EMU}$]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.9	57.4	0.907	0.234
10.1	58.3	1.177	0.304
15.1	58.5	1.436	0.371
20.1	57.6	1.671	0.431
24.1	59.7	1.796	0.464
29.5	65.8	1.893	0.489
39.5	73.1	2.078	0.537
50.3	78.3	2.267	0.585
60.0	83.6	2.396	0.619
70.0	88.8	2.511	0.648
*80.1	94.0	2.611	0.674
100.1	104.3	2.771	0.715
120.2	114.5	2.898	0.748
145.2	127.6	3.017	0.779
170.1	141.6	3.100	0.800
195.2	156.2	3.161	0.816
225.0	170.7	3.246	0.838

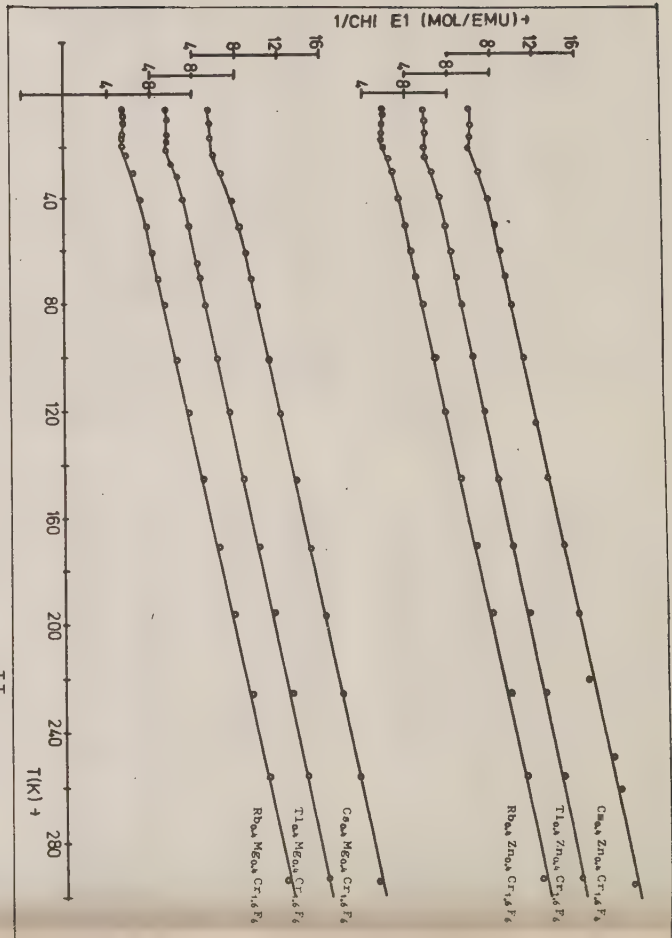


Abb.3.5: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindungen $A_{0.4}^{I}M_{0.4}^{II}Cr_{1.6}F_6$

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	[Mol/EMÜ]	[μ_B]	[μ_B]
5.4	3.6	3.482	0.899
14.1	9.2	3.505	0.905
20.2	12.4	3.606	0.931
29.5	17.2	3.700	0.955
39.8	22.5	3.761	0.971
50.3	27.9	3.795	0.980
60.0	32.9	3.818	0.986
70.0	38.1	3.834	0.990
*80.1	43.4	3.842	0.992
100.0	53.1	3.882	1.002
120.2	63.5	3.890	1.004
145.2	76.3	3.902	1.007
170.0	88.9	3.910	1.010
195.2	102.4	3.904	1.008
220.2	116.0	3.896	1.006
250.3	130.1	3.922	1.013
293.4	151.0	3.943	1.018

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	[Mol/EMÜ]	[μ_B]	[μ_B]
4.9	6.9	2.387	0.616
10.7	12.1	2.665	0.688
20.2	17.5	3.041	0.785
29.5	22.4	3.244	0.838
39.8	28.7	3.328	0.859
50.3	34.6	3.408	0.880
60.0	40.0	3.463	0.894
70.0	45.2	3.521	0.909
*80.1	50.3	3.570	0.922
100.0	59.3	3.671	0.948
120.2	69.2	3.726	0.962
145.2	81.3	3.779	0.976
170.0	93.6	3.812	0.984
195.2	105.4	3.848	0.994
220.2	117.6	3.870	0.999
250.3	131.5	3.902	1.007
288.7	152.3	3.893	1.005

Tab.3.47.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{0.8}Ga_{0.8}F_6$

MG_{mag}= 342.83 χ_{dia}=-95·10^{-6}

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	[Mol/EMÜ]	[μ_B]	[μ_B]
6.0	15.8	1.742	0.450
10.1	13.4	2.093	0.540
20.2	28.4	2.384	0.616
29.5	36.0	2.559	0.661
39.8	44.4	2.677	0.691
50.3	51.2	2.804	0.724
60.0	56.4	2.916	0.753
70.0	62.0	3.005	0.776
*80.1	67.2	3.087	0.797
100.0	78.0	3.202	0.827
120.2	87.0	3.325	0.859
145.2	100.9	3.393	0.876
170.0	117.2	3.406	0.879
195.2	132.4	3.434	0.887
220.2	145.8	3.475	0.897
287.3	180.7	3.566	0.921

Tab.3.48.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cr_{1.2}Ga_{0.8}F_6$

MG_{mag}= 222.65 χ_{dia}= -96·10^{-6}

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	[Mol/EMÜ]	[μ_B]	[μ_B]
5.5	28.0	1.253	0.324
10.6	33.8	1.583	0.409
21.0	41.3	2.015	0.520
29.5	51.2	2.147	0.554
39.8	59.9	2.306	0.595
50.3	68.1	2.431	0.628
60.0	74.8	2.533	0.654
70.0	80.6	2.635	0.680
*80.1	86.4	2.723	0.703
100.1	98.8	2.846	0.735
120.2	109.3	2.965	0.766
145.2	124.4	3.055	0.789
170.1	138.4	3.136	0.810
195.2	152.2	3.202	0.827
220.2	166.8	3.249	0.839
250.2	181.8	3.319	0.857
293.6	206.2	3.375	0.871

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	[Mol/EMÜ]	[μ_B]	[μ_B]
5.1	3.5	3.430	0.886
10.1	5.6	3.808	0.983
20.2	10.8	3.866	0.998
29.5	16.1	3.832	0.989
39.8	22.0	3.806	0.983
50.3	27.2	3.846	0.993
60.0	32.9	3.821	0.986
70.0	38.6	3.809	0.983
*80.1	44.1	3.811	0.984
100.1	56.1	3.779	0.976
119.8	66.7	3.791	0.979
145.2	80.9	3.789	0.978
170.0	94.4	3.795	0.980
195.2	107.9	3.804	0.982
219.9	121.3	3.807	0.983
250.0	138.1	3.805	0.982
292.1	157.7	3.849	0.994

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}	σ
[K]	[Mol/EMÜ]	[μ_B]	[μ_B]	[μ_B]
5.4	20.0	1.470	0.675	0.062
9.8	23.7	1.819	0.834	0.005
14.5	32.4	1.893	0.847	0.004
19.2	45.5	1.837	0.843	0.001
25.4	59.8	1.843	0.845	
29.5	79.4	1.724	0.791	
39.8	105.5	1.737	0.792	
49.8	134.1	1.724	0.783	
60.0	158.4	1.741	0.786	
70.0	180.7	1.761	0.791	
*81.0	204.6	1.779	0.797	
100.1	244.7	1.809	0.806	
119.8	281.0	1.847	0.816	
144.8	328.8	1.877	0.822	
170.0	378.4	1.895	0.824	
195.2	424.9	1.917	0.830	
222.5	474.8	1.936	0.834	
240.0	500.9	1.957	0.842	
260.0	534.0	1.973	0.847	
285.0	576.4	1.989	0.851	

Tab.3.51.:

$Cs_{0.4}V_{0.4}Cr_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 135.37 χ_{dia}=-102·10^{-6}

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}
[K]	[Mol/EMÜ]	[μ_B]	[μ_B]
5.4	92.2	0.684	0.177
9.6	94.6	0.901	0.233
15.0	95.3	1.122	0.290
22.0	94.2	1.367	0.353
28.2	92.6	1.561	0.403
32.6	89.1	1.711	0.442
37.0	89.4	1.819	0.470
40.0	92.3	1.862	0.481
45.3	95.0	1.946	0.502
50.3	97.6	2.030	0.524
60.0	101.9	2.170	0.560
76.0	107.1	2.287	0.590
*80.1	111.8	2.394	0.618
100.1	122.0	2.561	0.661
119.8	132.2	2.692	0.695
149.4	148.5	2.837	0.733
170.1	159.7	2.918	0.753
194.8	172.8	3.003	0.775
219.9	185.5	3.079	0.795
239.9	195.5	3.132	0.809
260.0	203.7	3.195	0.825
294.7	217.5	3.292	0.850

Tab.3.52.:

$Cs_{0.4}V_{0.4}\blacksquare_{1.6}F_6$

MG_{mag}= 134.52 χ_{dia}= -100·10^{-6}

T	1/χ	μ_{eff}	μ_{red}	σ
[K]	[Mol/EMÜ]	[μ_B]	[μ_B]	[μ_B]
5.0	42.6	0.969	0.455	0.010
8.0	44.1	1.205	0.489	0.008
16.3	45.8	1.688	0.642	0.006
22.0	47.6	1.922	0.719	0.003
29.5	56.7	2.039	0.747	0.000
41.8	74.7	2.115	0.763	
50.0	84.4	2.177	0.780	
62.0	101.1	2.214	0.788	
74.1	111.0	2.310	0.819	
*80.3	117.7	2.336	0.852	
99.0	138.0	2.395	0.854	
122.2	161.4	2.461	0.861	
148.1	185.8	2.525	0.870	
179.3	218.9	2.560	0.870	
221.0	255.0	2.633	0.883	
249.7	278.8	2.676	0.891	
295.1	306.3	2.776	0.917	

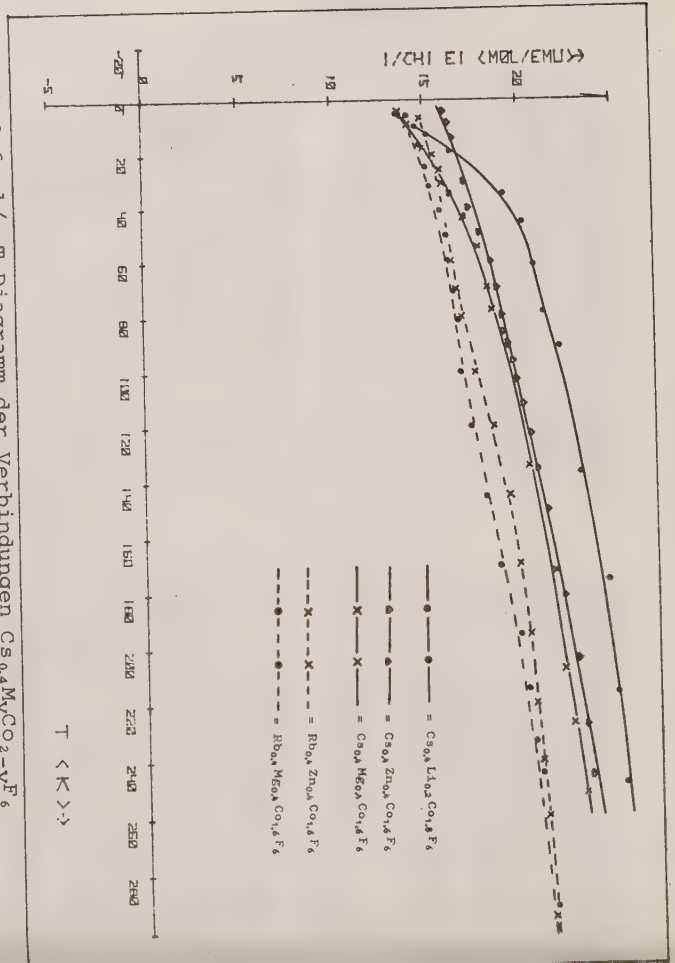


Abb.3.6: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindungen $Cs_{0.4}M_yCo_{2-y}F_6$

$Rb_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 125.03 $\chi_{dia} = -96 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]	[μ_B]
5.4	18.1	1.544	0.673	0.058
8.6	18.0	1.955	0.788	0.034
13.5	22.5	2.189	0.834	0.013
20.0	30.5	2.290	0.858	0.001
28.2	41.8	2.324	0.853	
33.3	47.3	2.373	0.864	
40.1	54.4	2.428	0.877	
50.1	66.1	2.462	0.882	
60.2	77.8	2.488	0.887	
70.2	88.4	2.521	0.895	
*80.3	98.6	2.552	0.903	
100.3	118.5	2.601	0.927	
122.9	139.3	2.656	0.929	
152.0	166.6	2.701	0.928	
175.5	189.7	2.720	0.925	
195.0	205.2	2.757	0.932	
215.3	222.9	2.780	0.934	
235.3	240.5	2.797	0.935	
255.4	257.6	2.816	0.937	
293.3	280.4	2.892	0.956	

$K_{0.4}V_{0.4}V_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 115.76 $\chi_{dia} = -93 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]	σ [μ_B]
5.7	19.4	1.533	0.664	0.091
10.9	20.4	2.066	0.815	0.014
17.2	25.8	2.307	0.868	0.005
25.1	34.5	2.412	0.879	0.000
30.8	44.0	2.365	0.864	
39.8	55.7	2.390	0.864	
49.8	66.5	2.447	0.877	
60.0	78.0	2.480	0.885	
70.0	88.7	2.512	0.892	
*80.1	99.9	2.533	0.896	
101.6	121.8	2.582	0.919	
119.8	139.4	2.622	0.919	
144.8	162.8	2.667	0.920	
171.3	190.2	2.684	0.915	
196.4	212.6	2.718	0.918	
220.0	234.7	2.738	0.918	
240.2	244.7	2.802	0.935	
258.1	261.7	2.809	0.934	
294.7	289.3	2.854	0.943	

Tab.3.55.:

$Rb_{0.4}Mg_{0.4}Co_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 157.63 $\chi_{dia} = -91 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
5.6	142.1	0.561	0.101
10.1	145.5	0.745	0.134
16.7	149.3	0.949	0.171
24.9	151.4	1.147	0.207
32.1	153.6	1.293	0.233
40.9	158.6	1.436	0.260
50.3	161.8	1.577	0.285
59.5	162.3	1.712	0.309
71.0	165.2	1.854	0.335
* 81.6	169.2	1.964	0.355
99.9	168.8	2.176	0.393
120.1	173.9	2.350	0.424
145.7	181.7	2.532	0.457
170.3	188.5	2.688	0.485
195.3	198.6	2.804	0.506
214.9	202.8	2.911	0.525
233.5	205.8	3.013	0.544
245.0	209.2	3.060	0.553

Tab.3.56.:

$Rb_{0.4}Zn_{0.4}Co_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 167.89 $\chi_{dia} = -94 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
6.4	148.3	0.587	0.106
12.4	152.2	0.807	0.146
20.5	154.2	1.031	0.186
30.8	159.5	1.243	0.226
40.8	158.7	1.434	0.259
50.3	161.6	1.578	0.285
60.0	164.0	1.710	0.309
70.0	166.0	1.836	0.331
*80.1	168.9	1.948	0.352
100.1	176.3	2.131	0.385
120.2	185.6	2.276	0.411
145.2	193.5	2.450	0.442
170.1	198.1	2.620	0.473
195.2	203.7	2.768	0.500
220.2	206.0	2.924	0.528
240.5	208.8	3.035	0.548
260.2	211.6	3.136	0.566
295.2	214.6	3.317	0.599

Tab.3.58.:

$Cs_{0.4}Mg_{0.4}Cu_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 174.08 $\quad \chi_{dia} = -97 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	117.2	0.548	0.194
19.0	141.4	0.752	0.266
20.1	174.0	0.961	0.340
31.0	215.6	1.097	0.388
45.0	273.7	1.147	0.406
60.0	353.0	1.166	0.412
*81.1	418.4	1.245	0.440
100.1	460.0	1.319	0.466
120.2	502.7	1.383	0.489
140.8	568.4	1.447	0.512
177.0	629.7	1.499	0.530
214.3	691.7	1.574	0.557
246.0	741.1	1.629	0.576
292.7	799.3	1.711	0.605

Tab.3.59.:

Sb_2KCuF_6

MG_{mag} = 387. $\quad \chi_{dia} = -130 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]
20.4	20.2	2.845
32.5	31.9	2.852
46.2	47.4	2.791
59.9	62.3	2.772
*82.0	84.9	2.779
100.3	102.3	2.787
121.3	123.4	2.804
147.7	151.3	2.794
181.5	188.5	2.775
213.2	224.1	2.759
247.6	256.6	2.778
293.4	299.1	2.801

Tab.3.60.:

$Cs_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{1.6}F_6$

MG_{mag} = 184.36 $\quad \chi_{dia} = -100 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
9.3	219.8	0.582	0.206
17.5	258.8	0.735	0.260
36.5	330.8	0.939	0.332
45.0	364.9	0.993	0.351
59.4	399.9	1.090	0.385
*80.8	457.8	1.182	0.418
99.4	486.6	1.278	0.452
121.4	548.7	1.330	0.470
148.2	608.2	1.396	0.494
176.3	658.9	1.463	0.517
209.9	711.4	1.536	0.543
247.0	764.7	1.607	0.568
292.7	835.0	1.674	0.592

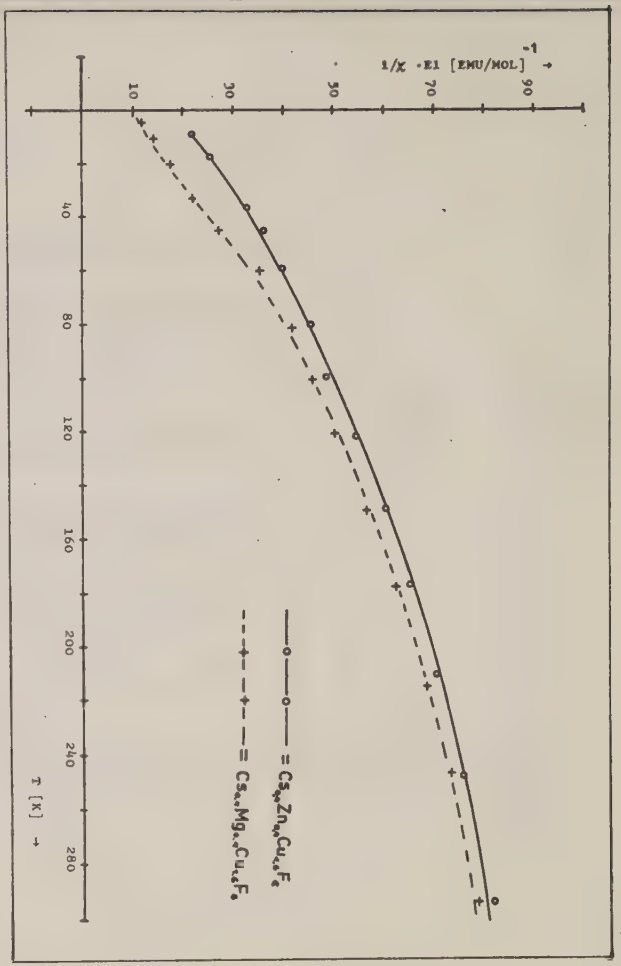


Abb.3.7: 1/χ-T-Diagramm der Verbindungen $Cs_{0.4}M^{II}_{0.4}Cu_{1.6}F_6$

Ergenisse der magnetischen Messungen an den Verbindungen vom $RbNiCrF_6$-Typ (Pyrochlore)

Tab.3.60.:

$CsVScF_6$

MG_{mag}= 342.80 χ_{dia}= $-118 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
6.9	8.1	2.606	0.673
11.3	9.7	3.048	0.787
19.5	14.8	3.245	0.838
29.5	20.9	3.363	0.868
39.8	27.1	3.428	0.885
50.3	34.4	3.420	0.883
60.4	42.1	3.388	0.875
*80.3	52.4	3.501	0.904
70.0	46.3	3.479	0.898
100.1	65.4	3.499	0.903
120.2	75.3	3.573	0.923
145.2	89.5	3.602	0.930
177.0	106.9	3.638	0.939
195.2	117.3	3.649	0.942
220.2	131.3	3.663	0.946
250.3	146.9	3.692	0.953
296.1	163.9	3.801	0.981

Tab.3.61.:

$CsVTiF_6$

MG_{mag}= 172.88 χ_{dia}= $-121 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]	σ [μ_B]
4.8	4.8	2.814	0.988	0.340
10.1	9.3	2.947	1.005	0.063
16.8	13.5	3.157	1.077	0.015
22.4	17.4	3.205	1.093	0.002
29.5	24.7	3.092	1.055	
39.8	35.9	2.977	1.015	
50.3	49.1	2.864	0.973	
60.0	60.5	2.816	0.955	
70.0	71.9	2.791	0.945	
*80.1	84.1	2.760	0.934	
100.1	107.1	2.734	0.923	
120.2	128.1	2.740	0.922	
145.2	153.7	2.749	0.922	
170.1	181.3	2.739	0.917	
195.2	204.6	2.762	0.923	
220.2	231.9	2.755	0.919	
250.1	259.9	2.774	0.924	
292.0	297.9	2.800	0.931	

Tab.3.62.:

$CsVCrF_6$

MG_{mag}= 174.93 χ_{dia}= $-123 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.6	20.6	1.338	0.345
9.9	23.6	1.830	0.473
16.6	27.5	2.196	0.567
24.6	32.0	2.481	0.641
30.1	36.0	2.586	0.668
40.4	41.9	2.778	0.717
49.7	47.3	2.898	0.748
60.2	53.8	2.991	0.772
70.9	60.0	3.073	0.793
*80.1	65.2	3.136	0.810
100.3	76.9	3.229	0.834
124.7	90.0	3.329	0.860
151.9	105.7	3.390	0.875
183.7	123.3	3.452	0.891
216.9	139.8	3.522	0.909
235.3	149.5	3.548	0.916
246.0	154.8	3.565	0.920
288.0	174.6	3.632	0.938

Tab.3.63.:

$CsVVF_6$

MG_{mag}= 174.30 χ_{dia}= $-122 \cdot 10^{-6}$

T [K]	1/χ [Mol/EMÜ]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]	σ [μ_B]
4.7	6.4	2.424	0.802	0.675
11.4	13.3	2.622	0.842	0.084
19.1	17.5	2.952	0.931	0.065
27.5	26.9	2.858	0.893	0.038
36.3	37.3	2.789	0.866	0.000
45.9	46.6	2.809	0.868	
62.0	64.3	2.777	0.855	
70.1	68.6	2.858	0.878	
* 80.3	77.2	2.884	0.885	
99.4	94.8	2.896	0.892	
119.6	108.2	2.974	0.909	
149.2	130.9	3.019	0.914	
163.8	141.6	3.041	0.918	
183.8	157.7	3.053	0.918	
206.9	175.7	3.069	0.920	
224.3	189.5	3.076	0.919	
246.5	203.1	3.115	0.929	
264.6	220.1	3.101	0.923	
295.7	239.9	3.140	0.932	

Tab.3.64.:

$CsMgCuF_6$

MG_{mag}= 334.76 χ_{dia}= $-111 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.5	37.2	0.983	0.348
12.5	69.5	1.200	0.424
21.0	103.1	1.276	0.451
33.9	162.7	1.291	0.456
46.6	220.1	1.301	0.460
60.3	270.1	1.336	0.472
*80.0	339.8	1.372	0.485
101.3	374.3	1.471	0.520
141.5	421.3	1.639	0.579
176.3	481.4	1.711	0.605
215.0	537.5	1.789	0.633
254.8	594.8	1.851	0.654

Tab.3.65.:

$CsZnCuG_6$

MG_{mag}= 375.82 χ_{dia}= $-118 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [Mol/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.3	59.8	0.758	0.268
9.7	89.1	0.933	0.330
20.2	142.5	1.065	0.377
31.1	182.9	1.166	0.412
45.1	233.1	1.244	0.440
60.3	307.6	1.252	0.443
*80.1	355.5	1.342	0.474
99.8	389.8	1.431	0.506
120.7	423.3	1.510	0.534
148.6	460.4	1.607	0.568
176.7	499.1	1.683	0.595
212.2	501.1	1.840	0.651
250.1	522.4	1.957	0.687
293.7	632.1	1.928	0.682

Tab.3.66.:

$CsNiGaF_6$

MG_{mag}=37533 χ_{dia}= $-117 \cdot 10^{-6}$

T [K]	$1/\chi$ [MOL/EMU]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{red} [μ_B]
4.4	73.1	0.694	0.205
14.0	161.7	1.049	0.332
26.0	107.2	1.393	0.440
36.1	107.5	1.639	0.518
44.9	109.3	1.812	0.573
59.7	114.7	2.040	0.645
*79.7	126.4	2.246	0.710
99.0	140.4	2.375	0.751
122.9	155.8	2.512	0.794
150.4	176.1	2.613	0.826
179.4	196.3	2.703	0.855
213.4	221.3	2.777	0.878
248.0	249.0	2.822	0.892
293.8	272.7	2.931	0.927

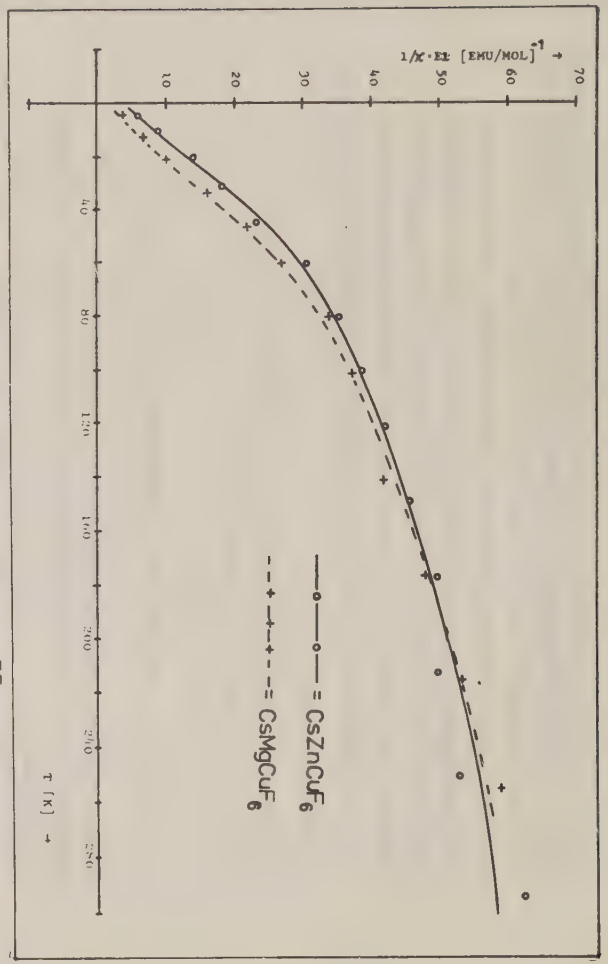


Abb.3.8: $1/\chi$-T-Diagramm der Verbindungen $CsM^{II}CuF_6$

3.2.3 Genauigkeit der magnetischen Messungen

Bei der Fehlerbetrachtung müssen die möglichen Fehlerquellen aus der Meßanordnung und der Präparation beachtet werden. Die nach der Vibrationsmethode ermittelten magnetischen Meßergebnisse dürften mit einem größeren Fehler behaftet sein gegenüber denen der Faraday-Methode. Nach einem am verwendeten Gerät (Princeton Applied Research) durchgeführten Abschätzung können folgende Fehlerquellen auftreten:

a) Gerätefehler $\pm$ 1 %

b) Schwankungen der Momente im Temperaturbereich

$295K > T > 80K \approx 4$ %

$80K > T > 4K < 4$ %

c) Fehler bei Messung der Röhrchenkorrektur $\pm$ 2 %

Der Gesamtfehler der gemessenen Momente dürfte bei RT maximal 7-8 % betragen und sich mit abnehmender Temperatur verringern.

Um aus der Präparation herrührende Fehler zu kontrollieren, wurden von den feuchtigkeitsempfindlichen Co(III)- und Cu(III)-Verbindungen, den weniger stabilen Ti(III)- und V(II)-Verbindungen und den Fe(III)-Verbindungen (außer A^I = Tl) jeweils zwei Proben einer Verbindung aus zwei verschiedenen Präparationen über den ganzen Meßbereich vermessen. Von den übrigen in der verschlossenen Platinampulle präparierten Verbindungen wurden pro dreiwertigem Kation M^{3+} jeweils von einer Verbindung $A_x^I M_y^{II} M_{2-x}^{III} F_6$ zwei Proben aus verschiedenen Präparationen entsprechend behandelt. Eine weitere Kontrolle war hier das sehr ähnliche Verhalten der jeweiligen Mg- und Zn-Verbindung. Da die Meßwerte nicht bei den gleichen Temperaturen liegen, wird hier auf eine numerische Gegenüberstellung verzichtet.

Die auf ein Mol an paramagnetischen Ionen bezogenen Diagramme der reziproken Suszeptibilität $1/\chi$ -T korrelieren bei allen Kontrollmessungen befriedigend. Während die Kurven bei den in der verschweißten Platinampulle hergestellten Verbindungen praktisch aufeinander liegen, differieren die Werte der im Fluorstrom präparierten Verbindungen etwas stärker. Jedoch bleiben auch hier die Abweichungen stets in dem schon von der Meßeinrichtung vorgegebenen maximalen Fehlerbereich von ca. 8 %.

4. Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren von $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$. Alle F_o- und F_c-Werte sind mit 10 multipliziert.

K= 0			
H	L	FOBS	FCALC
-10	3	9	2
-10	4	547	569
-10	5	137	163
-10	6	559	574
-10	7	26	3
-9	1	97	83
-9	2	69	76
-9	3	78	75
-9	4	55	73
-9	5	60	77
-9	6	84	72
-9	7	65	77
-9	8	98	91
-9	9	104	119
-8	1	105	107
-8	2	996	975
-8	3	67	66
-8	4	747	803
-8	5	81	65
-8	6	1041	977
-8	7	108	110
-8	8	622	623
-8	9	73	56
-7	1	28	13
-7	2	37	28
-7	3	104	98
-7	4	108	99
-7	5	33	36
-7	6	19	14
-7	7	33	21
-7	8	47	53
-7	9	67	68
-7	10	70	69
-6	1	28	25
-6	2	1136	1119
-6	3	344	352
-6	4	1200	1129
-6	5	20	20
-6	6	1000	935
-6	7	58	50
-6	8	997	951
-6	9	79	71
-6	10	540	577
-5	1	20	45
-5	2	132	171
-5	3	135	167
-5	4	31	47
-5	5	510	459
-5	6	120	138
-5	7	21	8
-5	8	177	176
-5	9	98	109
-5	10	69	67
-4	1	106	152
-4	3	112	153
-4	4	1796	1654
-4	5	38	7
-4	6	1199	1115
-4	7	110	95
-4	8	765	758
-4	9	44	48
-4	10	495	539
-3	1	463	383
-3	2	481	383
-3	3	245	283
-3	4	210	242
-3	5	87	113
-3	6	303	270
-3	7	154	141
-3	8	128	122
-3	9	75	68
-3	10	74	72
-2	1	75	158
-2	2	1727	1905
-2	3	541	439
-2	4	2013	1890
-2	5	128	157
-2	6	1111	1044
-2	7	80	84
-2	8	927	919
-2	9	25	2
-1	1	70	162
-1	2	99	175
-1	3	542	448
-1	4	161	193
-1	5	87	54
-1	6	89	103
-1	7	64	59
-1	8	62	65
-1	9	72	62
0	1	129	170
0	2	1748	1897
0	3	331	376
0	4	1700	1589
0	5	423	381
0	6	906	872
0	7	88	87
0	8	497	526
0	9	50	61
1	0	73	163
1	1	99	173
1	2	543	450
1	3	159	199
1	4	86	56
1	5	91	101
1	6	64	70
1	7	54	60
1	8	78	66
2	0	1658	1895
2	1	532	440
2	2	1950	1886
2	3	127	155
2	4	1102	1030
2	5	79	92
2	6	920	914
2	7	28	9
3	0	239	277
3	1	204	244
3	2	84	109
3	3	302	278
3	4	151	146
3	5	130	128
3	6	77	69
3	7	76	69
4	0	1677	1647
4	1	44	15
4	2	1162	1096
4	3	109	94
4	4	765	754
4	5	45	52
4	6	492	521
5	0	496	468
5	1	118	131
5	2	85	8
5	3	176	182
5	4	101	114
5	5	67	75
6	0	775	919
6	1	58	56
6	2	976	940
6	3	81	79
6	4	527	553
7	0	33	25
7	1	52	57
7	2	60	74
7	3	71	61
8	0	605	605
8	1	69	65

H	L	FOBS	FCALC
9	0	101	129

K= 1

H	L	FOBS	FCALC
0	0	11	0
0	1	72	60
0	2	67	44
0	3	454	405
0	4	212	186
0	5	348	324
0	6	115	109
0	7	249	251
0	8	146	159
0	9	165	197
1	-9	121	141
1	-8	130	144
1	-7	168	168
1	-6	134	125
1	-5	145	124
1	-4	47	42
1	-3	103	76
1	-2	75	67
1	-1	29	25
1	0	27	27
1	1	77	61
1	2	104	65
1	3	49	29
1	4	144	128
1	5	131	121
1	6	168	167
1	7	131	141
1	8	121	142
2	-9	164	185
2	-8	151	154
2	-7	318	313
2	-6	129	115
2	-5	378	345
2	-4	24	11
2	-3	413	364
2	-2	78	65
2	-1	18	27
2	0	75	67
2	1	406	373
2	2	24	11
2	3	375	343
2	4	133	112
2	5	318	309
2	6	150	161
2	7	161	180
3	-10	156	177
3	-9	113	125
3	-8	139	140
3	-7	98	79
3	-6	130	118
3	-5	194	171
3	-4	31	46
3	-3	137	108
3	-2	231	223
3	-1	233	230
3	0	139	104
3	1	31	39
3	2	191	174
3	3	127	126
3	4	94	80
3	5	137	139
3	6	113	125
3	7	154	175
4	-10	107	125
4	-9	189	203
4	-8	142	144
4	-7	245	234
4	-6	153	136
4	-5	227	204
4	-4	116	93
4	-3	99	100
4	-1	98	103
4	0	115	97
4	1	226	203
4	2	154	139
4	3	244	231
4	4	140	144
4	5	186	195
4	6	109	124
5	-10	107	125
5	-9	133	139
5	-8	117	115
5	-7	126	118
5	-6	28	33
5	-5	132	112
5	-4	44	15
5	-3	139	138
5	-2	138	124
5	-1	40	15
5	0	130	126
5	1	29	28
5	2	126	113
5	3	112	116
5	4	129	142
5	5	110	130
6	-10	111	126
6	-9	142	152
6	-8	106	103
6	-7	208	204
6	-6	98	85
6	-5	133	123
6	-4	38	26
6	-3	27	16
6	-2	33	39
6	-1	127	119
6	0	95	92
6	1	205	198
6	2	106	105
6	3	138	146
6	4	110	121
7	-10	98	114
7	-9	71	77
7	-8	79	80
7	-7	113	110
7	-6	43	32
7	-5	120	113
7	-4	107	109
7	-3	108	107
7	-2	117	116
7	-1	49	22
7	0	111	107
7	1	78	91
7	2	67	76
7	3	98	115
8	-9	99	106
8	-8	94	92
8	-7	57	50
8	-6	92	87
8	-5	55	47
8	-4	30	29
8	-3	55	53
8	-2	89	89
8	-1	61	57
8	0	92	92
8	1	98	101
9	-9	73	83
9	-8	37	53
9	-7	69	75
9	-6	38	30
9	-5	50	51
9	-4	53	47
9	-3	33	25
9	-2	71	70
9	-1	37	55
9	0	72	79
10	-7	44	38
10	-6	20	21
10	-5	37	19
10	-4	7	10
10	-3	44	48

K= 2

H	L	FOBS	FCALC
-10	3	312	330
-10	4	264	254
-10	5	200	220
-10	6	263	257
-10	7	318	334
-9	1	291	307
-9	2	289	309
-9	3	344	362
-9	4	269	292
-9	5	265	290
-9	6	344	360
-9	7	297	310
-9	8	295	312
-8	1	294	300
-8	2	481	475
-8	3	518	523
-8	4	273	281
-8	5	514	527

H	L	FOBS	FCALC
-8	6	483	469
-8	7	299	307
-8	8	266	252
-8	9	336	350
-7	1	362	355
-7	2	538	532
-7	3	346	350
-7	4	339	350
-7	5	541	534
-7	6	368	356
-7	7	522	514
-7	8	220	223
-7	9	317	338
-7	10	248	269
-6	1	597	573
-6	2	312	323
-6	3	310	306
-6	4	308	323
-6	5	600	575
-6	6	308	301
-6	7	408	403
-6	8	522	501
-6	9	363	379
-6	10	327	327
-5	1	543	512
-5	2	740	747
-5	3	713	743
-5	4	540	515
-5	5	294	270
-5	6	519	492
-5	7	585	569
-5	8	462	460
-5	9	298	317
-5	10	147	169
-4	1	816	802
-4	2	499	594
-4	3	798	800
-4	4	489	510
-4	5	654	600
-4	6	400	401
-4	7	391	378
-4	8	380	370
-4	9	260	277
-4	10	336	343
-3	1	368	341
-3	2	361	345
-3	3	979	982
-3	4	787	732
-3	5	854	810
-3	6	236	219
-3	7	433	433
-3	8	450	449
-3	9	399	423
-3	10	262	296
-2	1	789	893
-2	2	97	117
-2	3	410	363
-2	4	623	654
-2	5	773	719
-2	6	415	418
-2	7	519	512
-2	8	598	590
-2	9	254	283
-1	1	808	919
-1	2	840	847
-1	3	455	410
-1	4	816	770
-1	5	633	599
-1	6	589	575
-1	7	407	408
-1	8	264	282
-1	9	311	335
0	1	837	903
0	2	76	168
0	3	1010	983
0	4	589	613
0	5	238	216
0	6	428	426
0	7	449	455
0	8	333	331
1	0	913	924
1	1	848	853
1	2	457	410
1	3	815	770
1	4	630	602
1	5	593	571
1	6	404	403
1	7	262	280
1	8	309	340
2	0	47	124
2	1	410	357
2	2	615	654
2	3	761	716
2	4	411	415
2	5	516	513
2	6	594	588
2	7	253	276
3	0	996	982
3	1	779	736
3	2	849	811
3	3	234	209
3	4	434	429
3	5	442	450
3	6	397	423
3	7	261	289
4	0	484	516
4	1	633	597
4	2	398	393
4	3	386	374
4	4	377	372
4	5	257	267
4	6	337	331
5	0	292	265
5	1	515	491
5	2	578	568
5	3	457	463
5	4	294	308
5	5	153	159
6	0	302	297
6	1	404	391
6	2	514	503
6	3	358	378
6	4	328	311
7	0	510	513
7	1	225	220
7	2	315	328
7	3	245	260
8	0	263	244
8	1	334	350

K= 3

H	L	FOBS	FCALC
-10	4	64	66
-10	5	24	26
-10	6	65	70
-9	1	13	31
-9	2	69	70
-9	3	47	40
-9	4	98	107
-9	5	95	109
-9	6	38	35
-9	7	71	74
-9	8	23	40
-8	2	29	30
-8	3	28	14
-8	4	22	20
-8	5	17	19
-8	6	33	27
-8	7	144	152
-8	8	95	90
-8	9	91	100
-7	2	77	78
-7	3	47	6
-7	4	48	42
-7	5	75	79
-7	6	10	23
-7	7	69	66
-7	8	30	16
-7	9	104	117
-6	2	127	130
-6	3	18	13
-6	4	123	127
-6	5	78	70
-6	6	92	87
-6	7	57	56
-6	8	138	140
-6	9	158	170
-6	10	89	100
-5	2	124	118
-5	3	124	126
-5	4	222	227
-5	5	153	144
-5	6	113	117

H	L	FOBS	FCALC
-5	7	97	96
-5	8	71	72
-5	9	33	14
-5	10	136	156
-4	2	[illegible]	25
-4	3	132	145
-4	4	23	22
-4	5	273	275
-4	6	49	26
-4	7	241	137
-4	8	95	104
-4	9	156	169
-4	10	[illegible]	126
-3	2	124	131
-3	3	187	175
-3	4	32	24
-3	5	56	25
-3	6	23	29
-3	7	109	206
-3	8	121	130
-3	9	73	107
-2	2	61	72
-2	3	83	60
-2	4	255	237
-2	5	316	295
-2	6	120	119
-2	7	170	168
-2	8	87	93
-2	9	201	222
-1	2	206	203
-1	3	128	120
-1	4	120	113
-1	5	94	65
-1	6	125	118
-1	7	47	43
-1	8	151	165
-1	9	102	125
0	1	473	463
0	2	43	[illegible]
0	3	326	194
0	4	119	134
0	5	[illegible]	366
0	6	[illegible]	188
0	7	[illegible]	125
0	8	76	84
1	-1	[illegible]	141
1	0	158	143
1	1	207	111
1	2	[illegible]	[illegible]
1	3	127	111
1	4	95	78
1	5	[illegible]	[illegible]
1	6	47	47
1	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-1	44	[illegible]
2	0	[illegible]	76
2	1	31	[illegible]

H	L	FOBS	FCALC
2	2	256	237
2	3	314	306
2	4	129	119
2	5	169	161
2	6	88	[illegible]
2	7	203	222
3	-1	126	122
3	0	188	173
3	1	50	[illegible]
3	2	[illegible]	[illegible]
3	3	[illegible]	[illegible]
3	4	204	203
3	5	121	[illegible]
3	6	92	104
4	-1	[illegible]	138
4	0	50	36
4	1	290	[illegible]
4	2	47	[illegible]
4	3	138	235
4	4	98	100
4	5	[illegible]	[illegible]
4	6	[illegible]	174
[illegible]	-1	[illegible]	233
[illegible]	0	136	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
5	2	76	[illegible]
5	3	72	77
5	4	[illegible]	37
5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	-1	61	[illegible]
[illegible]	0	95	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	3	160	[illegible]
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
7	-1	[illegible]	[illegible]
7	0	[illegible]	[illegible]
7	1	35	40
7	2	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-1	146	[illegible]
[illegible]	0	92	[illegible]
[illegible]	[illegible]	70	[illegible]

K = 4

H	L	FOBS	FCALC
-9	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-9	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-9	4	[illegible]	[illegible]
-9	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-9	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-9	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

H	L	FOBS	FCALC
[illegible]	7	41	[illegible]
[illegible]	[illegible]	514	[illegible]
-7	[illegible]	77	[illegible]
-7	[illegible]	61	[illegible]
-7	4	[illegible]	[illegible]
-7	[illegible]	[illegible]	49
-7	[illegible]	[illegible]	75
-7	7	44	37
-7	[illegible]	42	[illegible]
-7	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	55	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-6	[illegible]	133	[illegible]
-6	4	[illegible]	[illegible]
-6	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-6	6	[illegible]	[illegible]
-6	7	[illegible]	[illegible]
-6	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-6	9	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	71	[illegible]
-5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	46	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	9	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	77
[illegible]	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	41	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

H	L	FOBS	FCALC
-1	4	[illegible]	151
-1	5	7	30
-1	6	[illegible]	[illegible]
-1	7	10	25
-1	[illegible]	[illegible]	37
0	1	[illegible]	[illegible]
0	2	[illegible]	[illegible]
0	3	[illegible]	245
0	4	[illegible]	[illegible]
0	5	150	147
[illegible]	6	[illegible]	[illegible]
0	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	437	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	174
1	1	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1	3	[illegible]	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	9
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	9
[illegible]	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	1370	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	7	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	[illegible]	[illegible]	4
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	4	[illegible]	6
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	77	[illegible]
4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
4	1	[illegible]	[illegible]
4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	6
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	9
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
7	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

H	L	FOBS	FCALC
0	0	[illegible]	0
0	1	[illegible]	[illegible]
0	2	[illegible]	[illegible]
0	3	[illegible]	[illegible]
0	4	[illegible]	[illegible]
0	5	137	[illegible]
0	6	[illegible]	[illegible]
0	7	[illegible]	[illegible]
0	8	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-8	[illegible]	[illegible]
1	-7	[illegible]	146
1	-6	[illegible]	[illegible]
1	-5	60	75
[illegible]	-4	[illegible]	[illegible]
1	-3	[illegible]	[illegible]
1	-2	[illegible]	[illegible]
1	-1	52	[illegible]
1	0	[illegible]	[illegible]
[illegible]	1	154	[illegible]
1	2	[illegible]	[illegible]
[illegible]	3	[illegible]	[illegible]
1	4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	5	[illegible]	[illegible]
[illegible]	6	[illegible]	[illegible]
[illegible]	7	[illegible]	[illegible]
2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2	-7	[illegible]	[illegible]
2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-5	[illegible]	[illegible]
2	-4	[illegible]	[illegible]
2	-3	[illegible]	[illegible]
2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	47	[illegible]
2	0	[illegible]	[illegible]
2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2	[illegible]	141	[illegible]
2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	5	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	[illegible]	47	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-7	[illegible]	7
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2
3	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	4
3	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

H	L	FOBS	FCALC
4	-7	125	[illegible]
4	-6	126	[illegible]
4	-5	65	[illegible]
4	-4	[illegible]	103
4	-3	[illegible]	[illegible]
4	-2	31	[illegible]
4	-1	27	[illegible]
4	0	113	111
4	1	66	[illegible]
4	2	124	[illegible]
4	3	124	139
4	4	77	[illegible]
4	5	113	[illegible]
5	-9	133	[illegible]
5	-8	64	70
5	-7	58	[illegible]
5	-6	107	[illegible]
5	-5	[illegible]	[illegible]
5	-4	[illegible]	[illegible]
5	-3	81	[illegible]
5	-2	78	76
5	-1	[illegible]	[illegible]
[illegible]	0	[illegible]	32
5	1	[illegible]	[illegible]
5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
5	3	[illegible]	[illegible]
5	4	[illegible]	[illegible]
6	-9	[illegible]	[illegible]
6	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	-7	[illegible]	[illegible]
6	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	-5	9	9
6	-4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-3	[illegible]	[illegible]
6	-2	[illegible]	[illegible]
6	-1	92	86
6	0	44	40
6	1	198	203
6	2	34	22
6	3	49	57
7	-8	64	67
7	-7	80	84
7	-6	57	52
7	-5	80	83
7	-4	133	142
7	-3	135	145
7	-2	85	88
7	-1	58	50
7	0	75	80
7	1	64	76
8	-8	34	43
8	-7	44	48
8	-6	106	114
[illegible]	-5	66	68
[illegible]	-4	22	14
[illegible]	-3	68	70
[illegible]	-2	109	115
[illegible]	-1	47	49

H	L	FOBS	FCALC
8	0	44	43
9	-6	23	18
9	-5	37	27
9	-4	24	21
9	-3	13	22

K= 6

H	L	FOBS	FCALC
-8	2	369	364
-8	3	266	280
-8	4	305	301
-8	5	266	283
-8	6	364	358
-7	1	214	217
-7	2	271	283
-7	3	210	224
-7	4	207	221
-7	5	265	277
-7	6	217	221
-7	7	266	281
-6	1	311	321
-6	2	365	363
-6	3	263	269
-6	4	362	362
-6	5	307	321
-6	6	353	345
-6	7	237	250
-6	8	395	386
-5	1	265	266
-5	2	357	358
-5	3	355	360
-5	4	263	271
-5	5	246	255
-5	6	240	239
-5	7	320	330
-5	8	229	240
-4	1	367	368
-4	2	420	417
-4	3	365	361
-4	4	399	405
-4	5	321	323
-4	6	400	391
-4	7	237	246
-4	8	387	383
-3	1	283	277
-3	2	286	278
-3	3	415	412
-3	4	362	358
-3	5	380	381
-3	6	208	219
-3	7	260	271
-3	8	239	253
-2	1	437	428
-2	2	365	368
-2	3	307	306
-2	4	480	479
-2	5	351	348
-2	6	406	401
-2	7	259	276
-2	8	440	443
-1	1	421	407
-1	2	386	369
-1	3	334	325
-1	4	355	350
-1	5	344	345
-1	6	293	298
-1	7	248	267
0	0	522	542
0	1	389	378
0	2	351	357
0	3	426	414
0	4	476	472
0	5	218	221
0	6	429	427
0	7	249	264
1	0	417	411
1	1	382	374
1	2	337	323
1	3	352	343
1	4	344	353
1	5	292	303
1	6	249	267
2	0	368	375
2	1	308	306
2	2	475	476
2	3	351	347
2	4	405	403
2	5	262	274
2	6	440	436
3	0	415	414
3	1	362	360
3	2	386	384
3	3	210	205
3	4	259	269
3	5	237	255
4	0	407	408
4	1	323	317
4	2	404	390
4	3	246	246
4	4	381	376
5	0	256	255
5	1	240	244
5	2	321	331
5	3	231	238
6	0	355	341
6	1	236	247
6	2	373	388
7	0	268	278

K= 7

H	L	FOBS	FCALC
0	1	252	259
0	2	11	23
0	3	116	113
0	4	144	151
0	5	195	201
0	6	104	111
1	-7	41	35
1	-6	15	30
1	-5	36	34
1	-4	53	55
1	-3	54	60
1	-2	136	137
1	-1	76	63
1	0	75	82
1	1	134	140
1	2	50	40
1	3	58	60
1	4	41	39
1	5	31	43
1	6	43	42
2	-7	44	58
2	-6	41	46
2	-5	149	156
2	-4	140	144
2	-3	21	26
2	-2	58	64
2	-1	29	26
2	0	61	65
2	1	21	41
2	2	143	146
2	3	148	151
2	4	41	42
2	5	44	55
3	-7	118	131
3	-6	62	63
3	-5	72	69
3	-4	27	26
3	-3	101	105
3	-2	102	109
3	-1	100	108
3	0	98	103
3	1	24	19
3	2	69	88
3	3	67	61
3	4	119	125
4	-7	118	123
4	-6	36	31
4	-5	153	160
4	-4	44	36
4	-3	75	74
4	-2	28	32
4	-1	74	73
4	0	41	53
4	1	156	150
4	2	34	36
4	3	122	129
5	-7	39	38
5	-6	69	79

H	L	FOBS	FCALC
5	-5	79	71
5	-4	180	184
5	-3	63	66
5	-2	69	54
5	-1	184	184
5	0	75	78
5	1	74	86
5	2	18	29
6	-7	33	22
6	-6	30	35
6	-5	33	35
6	-4	95	104
6	-3	17	10
6	-2	94	102
6	-1	24	38
6	0	31	37
6	1	24	28
7	-6	14	15
7	-5	32	42
7	-4	34	40
7	-3	30	24
7	-2	33	33
7	-1	7	37

K= 8

H	L	FOBS	FCALC
-4	-2	516	516
-3	-3	136	127
-3	-2	84	69
-2	-4	488	498
-2	-3	118	108
-2	-2	671	663
-1	-5	110	101
-1	-4	115	105
-1	-3	128	118
-1	-2	140	126
-1	-1	148	138
0	-6	456	471
0	-5	100	94
0	-4	615	605
0	-3	143	134
0	-2	746	723
0	-1	138	130
1	-6	103	96
1	-5	120	103
1	-4	126	112
1	-3	146	128
1	-2	148	148
1	-1	171	157
2	-6	502	501
2	-5	121	118
2	-4	686	666

H	L	FOBS	FCALC
2	-3	138	132
2	-2	796	762
2	-1	177	165
3	-6	141	133
3	-5	81	74
3	-4	175	168
3	-3	121	109
3	-2	149	137
3	-1	148	134
4	-6	530	531
4	-5	115	103
4	-4	634	613
4	-3	111	108
4	-2	698	655
4	-1	113	97
5	-6	130	120
5	-5	84	71
5	-4	138	124
5	-3	135	127
5	-2	133	120
5	-1	133	119
6	-6	493	493
6	-5	111	97
6	-4	566	550
6	-3	113	103
6	-2	556	541
6	-1	141	98

Anhang

Gleichungen zur Berechnung der Suszeptibilitäten für verschiedene Gruppierungen von Atomen M bis zu einer Gruppengröße von n = 4

1. 'Isolierte' Ionen M (n=1)

S = 1/2

$$\chi_A = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\ \frac{[\,8 + (3x - 8)\,e^{(-3x/2)}]}{x\,[\,2 + e^{(-3x/2)}\,]} \qquad x = \lambda/kT \quad (86)$$

S = 1

$$\chi_A = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\ \frac{3[\,0.625x + 6.8 + (0.125x + 4.09)\,e^{(-3x)} - 10.89\,e^{(-9x/2)}\,]}{x\,[\,5 + 3\,e^{(-3x)} + e^{(-9x/2)}\,]} \qquad x = \lambda/kT \quad (86)$$

S = 3/2

$$\chi_A = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\cdot 15\,[\,1 - 4\lambda/10Dq\,]^2 \quad (86)$$

S = 5/2

$$\chi_A = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\cdot 35 \quad (86)$$

2. Paare (n=2)

S = 1/2

$$\chi_A = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT}\ \frac{3}{[\,3 + e^{(2x)}\,]} \qquad x = -J/kT \quad (42)$$

S = 1

$$\chi_A = \chi_M/2 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT}\ \frac{[\,15\,e^{(-6J/kT)} + 3\,e^{(-2J/kT)}\,]}{[\,5\,e^{(-6J/kT)} + 3\,e^{(-2J/kT)} + 1\,]} \quad (42)$$

S = 3/2

$$\chi_A = \chi_M/2 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT}\ \frac{[\,42 + 15\,e^{6x} + 3\,e^{10x}\,]}{[\,7 + 5\,e^{6x} + 3\,e^{10x} + e^{12x}\,]} \qquad x = J/kT \quad (42)$$

S = 5/2

$$\chi_A = \chi_M/2 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT}\ \frac{[\,165 + 90\,e^{10x} + 42\,e^{18x} + 15\,e^{24x} + 3\,e^{28x}\,]}{[\,11 + 9\,e^{10x} + 7\,e^{18x} + 5\,e^{24x} + 3\,e^{28x} + e^{30x}\,]} \qquad x = J/kT \quad (42)$$

3. Ketten (n=3)

S = 1/2

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\ \frac{[\,10\,e^{(-x)} + e^{2x} + 1\,]}{[\,2\,e^{(-x)} + e^{2x} + 1\,]} \qquad x = -J/kT \quad (98)$$

S = 1

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT}\ \frac{[\,28\,e^{8x} + 20\,e^{4x} + 6\,e^{4/3x}\,]}{[\,7\,e^{8x} + 10\,e^{4x} + 9\,e^{4/3x} + 1\,]} \qquad x = J/kT \quad (43)$$

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\left[\frac{165 + 168\,e^{6x} + 105\,e^{32/3x} + \dots}{5 + 8\,e^{6x} + 9\,e^{32/3x} + \dots}\right.$$

$$\left.\frac{\dots + 40\,e^{14x} + 2\,e^{16x}}{\dots + 8\,e^{14x} + 2\,e^{16x}}\right] \qquad x = J/kT \quad (43)$$

S = 5/2

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\left[\frac{340 + 455\,e^{10x} + 429\,e^{56/3x} + 330\,e^{26x}}{4 + 7\,e^{10x} + 9\,e^{56/3x} + 10\,e^{26x}}\right.$$

$$x = J/kT \qquad \left.\frac{+ 210\,e^{32x} + 105\,e^{110/3x} + 20\,e^{40x} + e^{42x}}{+ 10\,e^{32x} + 9\,e^{110/3x} + 4\,e^{40x} + e^{42x}}\right] \quad (43)$$

4. Dreiecke (n=3)

S = 1/2

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\left[\frac{e^{5x} + 5}{e^{5x} + 1}\right] \qquad x = -J/kT \quad (98)$$

S = 1

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT}\left[\frac{28\,e^{12x} + 20\,e^{6x} + 6\,e^{2x}}{7\,e^{12x} + 10\,e^{6x} + 9\,e^{2x} + 1}\right] \qquad x = J/kT \quad (43)$$

S = 3/2

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\left[\frac{165 + 168\,e^{9x} + 105\,e^{16x} + \dots}{5 + 8\,e^{9x} + 9\,e^{16x} + \dots}\right.$$

$$\left.\frac{\dots + 40\,e^{21x} + 2\,e^{24x}}{\dots + 8\,e^{21x} + 2\,e^{24x}}\right] \qquad x = J/kT \quad (42)$$

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\left[\frac{165 + 168\,e^{6x} + 105\,e^{32/3x} + \dots}{5 + 8\,e^{6x} + 9\,e^{32/3x} + \dots}\right.$$

$$x = J/kT \qquad \left.\frac{\dots + 40\,e^{14x} + 2\,e^{16x}}{\dots + 8\,e^{14x} + 2\,e^{16x}}\right] \quad (43)$$

S = 5/2

$$\chi_A = \chi_M/3 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 4}\left[\frac{340 + 455\,e^{10x} + 429\,e^{56/3x} + 330\,e^{26x}}{4 + 7\,e^{10x} + 9\,e^{56/3x} + 10\,e^{26x}}\right.$$

$$x = J/kT \qquad \left.\frac{+ 210\,e^{32x} + 105\,e^{110/3x} + 20\,e^{40x} + e^{42x}}{+ 10\,e^{32x} + 9\,e^{110/3x} + 4\,e^{40x} + e^{42x}}\right] \quad (43)$$

5. Durchschnittliche Zahl von drei Nachbarn (n=4)

S = 1/2

$$\chi_A = \chi_M/4 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2}{3kT\cdot 2}\left[\frac{9\,e^{(-2x)} + 15\,e^{(-6x)}}{2 + 9\,e^{(-2x)} + 5\,e^{(-6x)}}\right] \qquad x = -J/kT \quad (98)$$

S = 1

$$\chi_A = \chi_M/4 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2\cdot 3}{3kT}\left[\frac{5\,e^{20x} + 7\,e^{12x} + 5\,e^{6x} + e^{2x}}{3\,e^{20x} + 7\,e^{12x} + 10\,e^{6x} + 6\,e^{2x} + 1}\right] \quad (43)$$

S = 3/2

$$\chi_A = \chi_M/4 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2\cdot 3}{3kT\cdot 4}\left[\frac{18\,e^{40x} + 110\,e^{36x} + 280\,e^{30x} + 360\,e^{22x}}{4\,e^{42x} + 27\,e^{40x} + 55\,e^{36x} + 70\,e^{30x}}\right.$$

$$\left.\frac{+ 330\,e^{12x} + 182}{+ 54\,e^{22x} + 33\,e^{12x} + 13}\right] \qquad x = J/kT \quad (124)$$

S = 5/2

$$\chi_A = \chi_M/4 = \frac{N\cdot\beta^2\cdot g^2\cdot 3}{3kT\cdot 2}\left[\frac{385 + 855\,e^{20x} + 1224\,e^{38x} + 1400\,e^{54x}}{21 + 57\,e^{20x} + 102\,e^{38x} + 150\,e^{54x}}\right.$$

$$\frac{+ 1365\,e^{68x} + 1155\,e^{80x} + 720\,e^{90x} + 350\,e^{98x}}{+ 195\,e^{68x} + 231\,e^{80x} + 216\,e^{90x} + 175\,e^{98x}}$$

$$\left.\frac{+ 110\,e^{104x} + 15\,e^{108x}}{+ 110\,e^{104x} + 45\,e^{108x} + 6\,e^{110x}}\right] \qquad x = J/kT \quad (43)$$

Literaturverzeichnis

1) Abe,H.,Shimada,J.,J.phys.Rev.,90,316 (1953)
2) Allen,G.C.,Warren,K.D.,Inorg.Chem.,8,1895 (1969)
3) Allen,G.C.,Warren,K.D.,Structure and Bonding,9,49 (1971)
4) Alter,E., Dissertation, Giessen 1973
5) Anderson,S.,Galy,J.,Acta Cryst.,B25,847 (1969)
6) Babel,D.,Greifeneder,D.,Chemie-Ingenieur-Technik, 39,812 (1967)
7) Babel,D.,Pausewang,G.,Viebahn,W.,Z.Naturforschg., 22b,1219 (1967)
8) Babel,D.,Structure and Bonding,3,1 (1967)
9) Babel,D.,Z.Naturforschg.,23a,1417 (1968)
10) Babel,D.,Z.anorg.allg.Chem.,387,161 (1972)
11) Babel,D.,Binder,F.,Pausewang,G.,Z.Naturforschg., 28b,213 (1973)
12) Babel,D.,Haegele,R.,Pausewang,G.,Wall,F., Mat.Res.Bull.,8,1371 (1973)
13) Babel,D.,Wall,F.,Heger,G.,Z.Naturforschg.,29b,139 (1974)
14) Babel,D.,Knoke,G.,Z.anorg.allg.Chem.,442,151 (1978)
15) Babel,D.,unveröffentl.Ergebnisse 1977-1978
16) Ballhausen,C.J.,Winther,F.,Acta Chem.Scand.,13,1729 (1959)
17) Ballhausen,C.J.,Introduction to Ligand Field Theory, N.Y., 1962
18) Banks,E.,Berkooz,O.,DeLucca,J.A.,Mat.Res.Bull.,6,659 (1971)
19) Banks,E.,Berkooz,O.,DeLucca,J.A.,J.Solid State Chem., 6,569 (1973)
20) Barbalet,C.,Vendrine,A.,Rev.Chim.Min.,11,338 (1974)
21) Bedon,H.D.,Horner,S.M.,Tyree,S.Y.,Inorg.Chem.,3,647 (1964)
22) Behringer,R.E.,J.Chem.Phys.,26,1504 (1957)
23) Belmont,J.P.,Rev.Chim.Min.,12,113 (1975)
24) Binder,F., Dissertation, Tübingen 1973
25) Bourdreaux,E.A.,Mulay,L.N.,Theory and Applications of Molecular Paramagnetism, N.Y., 1976
26) Brauer,G.,Handb.präp.anorg.Chemie,BdII,1962
27) Brosset,C.,Z.anorg.allg.Chem.,235,139 (1937)
28) Brosset,C.,Z.anorg.allg.Chem.,239,301 (1938)
29) Burkert,P.,Stefaniak,G.,Fritz,H.P.,Z.Naturforschg., 23b,872 (1968)
30) Corliss,L.,Delabarre,Y.,Elliott,N.,J.Chem.Phys., 18,1256 (1950)

31) Cotton F.A.,Meyers,M.D.,J.Amer.Chem.Soc.,82,5023 (1960)
32) Courbion,G.,Jacobini,C.,DePape,R.,C.R.hebd.Seances Acad.Sci.,273,809 (1971)
33) Cros,C.,Feurer,R.,Pouchard,M.,Mat.Res.Bull.,10,383 (1975)
34) Cros,C.,Feurer,R.,Pouchard,M.,Mat.Res.Bull.,11,117 (1976)
35) Cros,C.,Feurer,R.,Grenier,J.C.,Pouchard,M., Mat.Res.Bull.,11,539 (1976)
36) Dance,J.M.,Sabatier,R.,Menil,F.,Winterberger,J.C.,Cousseins, J.C.,LeFlem,G.,Tressaud,A.,Solid State Comm.,19,1059 (1976)
37) Denne,W.A.,Goodman,P.,Acta Cryst.,B29,2314 (1973)
38) DePape,R.,C.R.hebd.Seances Acad.Sci.,260,4527 (1965)
39) Dewan,J.C.,Edwards,A.J.,Chem.Comm.,15,539 (1977)
40) Dumora,D.,Ravez,J.,Hagenmuller,P.,J.Solid State Chem., 5,35 (1972)
41) Earnshaw,A.,Figgis,B.N.,Lewis,J.,J.Chem.Soc.(A),1656 (1966)
42) Earnshaw,A.,Introduction to Magnetochemistry, London 1968
43) eigene Berechnungen nach Earnshaw,A., (42)
44) Edwards,A.J.,Plevey,R.G.,Sallomi,I.J.,Tatlow,J.C., J C S Chem.Comm.,2,1008 (1972)
45) Elliott,N.,Delabarre,Y.,J.Chem.Phys.,22,1924 (1955)
46) Figgis,B.N.,Trans.Faraday Soc.,57,198 (1961)
47) Figgis,B.N.,Lewis,J.,The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes, in:Progress in Inorg.Chem.,6,37 (1964)
48) Figgis,B.N.,Introduction to Ligand Fields, N.Y., 1967
49) Figgis,B.N.,Mabbs,F.E.,Lewis,J.,Webb,G.A.,J.Chem.Soc.(A), 442 (1967)
50) Fisher,M.E.,Sykes,M.F.,Physica,28,939 (1962)
51) Fritz,H.P.,Griffith,W.P.,Stefaniak,G.,Tobias,R.S., Z.Naturforschg.,25b,1087 (1970)
52) Garrard,B.M.,Wanklyn,B.M.,Smith,S.H.,J.Cystal Growth, 22,169 (1974)
53) Goodenough,J.B.,Longo,J.M.,Landolt-Börnstein, Grp.III Vol.4a,215
54) Greenwald,S.,Prichard,S.,J.Chem.Phys.,22,1597 (1955)
55) Greifeneder,D., Dissertation, Tübingen 1968
56) Griebler,W.D., Diplomarbeit, Marburg 1975
57) Griebler,W.D., unveröffentl Ergebnisse 1978
58) Haegele,R., Dissertation , Marburg 1974
59) Haegele,R.,Verscharen,W.,DATAX-Fortran-Programm zur Datenreduktion, Marburg 1975

60) Haegele,R.,Verscharen,W.,Babel,D.,Dance,J.M.,Tressaud,A., J.Solid State Chem.,24,405 (1978)

61) Hagenmuller,P.,Preparative Methods in Solid State Chemistry, N.Y., 1972

62) Hartung,A., Diplomarbeit, Marburg 1975

63) Heger,G.,Geller,R.,Babel,D.,Solid State Comm.,9,335 (1971)

64) Heger,G., Dissertation, Tübingen 1972

65) Hepworth,M.A.,Jack,K.H.,Peacock,R.D.,Westland,G.J., Acta Cryst.,10,63 (1957)

66) Hertzfeld,C.M.,J.Chem.Phys.,23,398 (1955)

67) Hoppe,R.,Angew.Chem.,73,30 (1961)

68) Hoppe,R.,Homann,R.,Naturwissenschaften,53,501 (1966)

69) Hoppe,R.,Z.anorg.allg.Chem.,376,268 (1970)

70) Hoppe,R.,Z.anorg.allg.Chem.,402,29 (1973)

71) Hoppe,R.,Alter,E.,Z.anorg.allg.Chem.,412,110 (1975)

72) Int.Tables f. X-Ray Crystall.,Birmingham 1962

73) Jahn,H.A.,Teller,E.,Proc.Roy.Soc.(London),Ser.A 161, 220 (1937)

74) Jesse,R.,Hoppe,R.,Z.anorg.allg.Chem.,403,143 (1974)

75) Jesse,R.,Hoppe,R.,Z.anorg.allg.Chem.,428,83 (1977)

76) Kambe,K.,J.Phys.Soc.(Japan),5,48 (1950)

77) Klemm,W.,Huss,E.,Z.anorg.allg.Chem.,258,221 (1949)

78) Klemm,W.,Angew.Chem.,66,468 (1954)

79) Knoke,G.,Babel,D.,Z.Naturforschg.,30b,454 (1975)

80) Knoke,D., Dissertation, Marburg 1977

81) Koenig,E.,Structure and Bonding,9,183 (1971)

82) Köhler,P., Dissertation, Marburg 1976

83) Kotani,M.,J.Phys.Soc.(Japan),94,293 (1949)

84) Kramers,H.A.,Physica,1,182 (1934)

84a) Kurtz,W.,Geller,R.,Dachs,H.,Convert,P.,Solid State Comm.,18,1479 (1976)

85) Labbe,Ph.,Goreaud,M.,Raveau,B.,Monier,J.C., Acta Cryst.,B34,1433 (1978)

86) Mabbs,F.E.,Machin,D.J.,Magnetism in Transition Metal Complexes , London, 1973

87) Machin,D.J.,Murray,K.S.,J.Chem.Soc.(A),1498 (1967)

88) Magneli,A.,Ark.Kem.,1,269 (1949)

89) Magneli,A.,Acta Chem.Scand.,7,315 (1953)

90) Martin,R.L.,Metal-Metal Interactions in Paramagnetic Clusters,in:Ebsworth,E.A.,et.al.,New Pathways in Inorganic Chemistry, London 1968, Chapter 9

91) Menil,F.,Tressaud,A.,Sabatier,R.,LeFlem,G.,
Mat.Res.Bull.,12,983 (1977)

92) Merck-AG Darmstadt,Komplexometrische Bestimmungsmethoden
mit Titriplex, 3.Auflage

93) Müller,G.O.,Praktikum der quant. chem. Analyse,
Leipzig 1967, 9.Auflage

94) Müller,U.,CADLP-Programm zur Lorentz-Polarisations-
Korrektur v. Diffraktometerdaten, Marburg 1971

95) Nassif,P.J.,Couch,T.W.,Hatfield,W.E.,Villa,J.F.,
Inorg.Chem.,10,368 (1971)

96) Nyholm,R.S.,Sharpe,A.G.,J.Chem.Soc.,3579 (1952)

97) Omaly,J.,Batail,P.,Grandjean,D.,Acta Cryst.,B32,2106 (1976)

98) Paus,D.,Hoppe,R.,Z.anorg.allg.Chem.,426,83 (1976)

99) Pausewang,D., Dissertation, Tübingen 1965

100) Petersen,E.,J.prakt.Chem.,40,44 (1889)

101) Rushbrooke,G.S.,Wood,P.J.,Mol.Phys.,1,257 (1958)

102) Rushbrooke,G.S.,Wood,P.J.,Mol.Phys.,6,409 (1963)

103) Schläfer,H.L.,Lenz,W.,Staab,J.,Z.physikal.Chem.,N.F.,
62,290 (1968)

104) Seel.F.,Chemie f. Labor u. Betrieb,Dez.1967, 546

105) Selwood,P.W.,Magnetochemistry, N.Y., 1956, 2.Auflage

106) Shannon,R.D.,Prewitt,C.T.,Acta Cryst.,B26,1046 (1970)

107) Smart,J.S.,J.Phys.Chem.Solids,11,97 (1959)

108) Stanley,H.E.,Kaplan,T.A.,Phys.Rev.Lett.,17,913 (1966)

109) Steiner,M.,Binder,F.,Solid State Comm.,11,1471 (1972)

110) Steiner,M.,Dachs,H.,Solid State Comm.,10,1603 (1971)

111) Stout,R.F.,Boo,W.O.J.,J.Appl.Phys.,37,966 (1966)

112) Tanabe,Y.,Sugano,S.,J.Phys.Soc.(Japan),9,753 (1954)

113) Tola,P.,Kahn,O.,Chauvel,C.,Coudanne,H.,
Nouveau Journal de Chimie,1,467 (1978)

114) Tressaud,A.,DePape,R.,Portier,J.,Hagenmuller,P.,
Bull.Soc.Chim.France,3411 (1970)

115) Tressaud,A.,Menil,F.,Georges,R.,Portier,J.,Hagenmuller,P.,
Mat.Res.Bull.,7,1339 (1972)

116) Tressaud,A.,Dance,J.M.,Portier,J.,Hagenmuller,P.,
Mat.Res.Bull.,9,1219 (1974)

117) Van Vleck,J.H.,The Theory of Electric and Magnetic
Susceptibilities, London, 1932

118) Verscharen,W., Dissertation, Marburg 1977

119) Verscharen,W.,Babel,D.,J.Solid State Chem.,24,405 (1978)
119a) Vlasse,M.,Matejka,G.,Tressaud,A.,Wanklyn,B.M.,
Acta Cryst.,B33,3377 (1977)
120) Wall,F.,Dissertation, Tübingen 1971
121) Wangness,P.H.,J.Chem.Phys.,19,1656 (1952)
122) Warf,J.C.,Cline,W.D.,Tevelaugh,R.D.,Anal.Chem.,
26,342 (1954)
123) Weißenhorn,F.J., Dissertation, Tübingen 1972
124) Wenthworth,R.A.D.,Saillant,R.,Inorg.Chem.,6,1436 (1967)
125) Williamson,R.F.,Boo,W.O.J.,Inorg.Chem.,16,646 (1977)

Herrn Prof. Dr. D. Babel,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich für die Stellung des Themas, für seine Diskussionsbereitschaft und für viele wertvolle Anregungen.

Herrn Dr. W. Verscharen

danke ich für die wertvolle Hilfe bei der Strukturaufklärung des $Cs_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{1.6}F_6$.

Mein Dank gilt auch

Frau H. Henkel für die Durchführung zahlreicher quantitativer Analysen und für die Anfertigung zahlreicher Zeichnungen.
Darüberhinaus danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des Fachbereichs Chemie, die mich bei Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Meine akademischen Lehrer waren insbesondere die Herren Professoren und Dozenten:
Aurich, Babel, Dehnicke, Försterling, Reinen, Stork.

Lebenslauf

21.3.1949	als Sohn des Schlossers Josef Hartung und seiner Frau Blanka, geb. Krick, in Thaiden/Rhön geboren
1955-1959	Besuch der Volksschule in Thaiden
1959-1967	Besuch der Ulstertalschule in Hilders und der Winfriedschule in Fulda. Abschluß mit Abitur
1969-1975	Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg
Sept.1974-Sept.1975	Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis Babel
Sept.1975	Abschluß des Studiums mit der Diplomhauptprüfung
Okt.1975-Dez.1978	Anfertigung der Dissertationsarbeit im Arbeitskreis Babel
20.Dez.1978	mündliche Dissertationsprüfung
Ab 1.2.1976	Angestellter am FB Chemie der Philipps-Universität Marburg